

Максимумы тангенса угла диэлектрических потерь (слева), зависимость  $\ln(\text{tg } \delta(f_{\text{max}})) - 1000/T, \text{K}$  для определения энергии активации (справа)

По проведенному исследованию можно сделать следующее заключение:

Увеличение влажности приводит к возрастанию подвижности протонсодержащих группировок, и протонной проводимости на 2 порядка. Полученные значения энергии активации составили для сухого образца  $E_A = 36$  кДж/моль, для влажного  $E_A = 30$  кДж/моль.

## АКТИВНОСТЬ ЛАНТАНА В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ $\text{La-U-Ga-X}$ , $\text{X} = \text{Al}$ ИЛИ $\text{In}$

*Рагузина Е.В., Мальцев Д.С., Волкович В.А.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Всестороннее изучение поведения, физико-химических и термодинамических свойств лантана в жидкосолевых и в жидкометаллических средах представляет научный интерес и имеет практическое значение для разработки и совершенствования технологических операций пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в короткозамкнутом ядерном топливном цикле.

Термодинамические характеристики  $\text{La}$  в сплавах на основе  $\text{Ga-In}$  и  $\text{Ga-Al}$ , являющихся перспективными для использования в пирохимической технологии переработки ОЯТ, изучены ранее [1,2]. Представляло интерес рассмотреть влияние основного компонента ОЯТ (урана) на термодинамические свойства лантана в данных системах.

Для определения активности лантана в жидкометаллических сплавах в присутствии урана использовали следующий гальванический элемент:

(-)  $\text{La-In} \mid (\text{LiCl-KCl-CsCl}) + \text{LaCl}_3 \mid (\text{La-U-Me}) + \text{LaMe}_x$  (+) (1),  
где  $\text{Me}$  – исследуемый металл или сплав ( $\text{Ga-In}$ ,  $\text{Ga-Al}$ ).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ СОСТАВА $\text{H}_{0.39}\text{Sb}_2\text{O}_{5.159}$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*Рогозин В.И., Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А.*

Челябинский государственный университет

454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Полисурьмяная кристаллическая кислота (ПСК) относится к классу неорганических ионообменных материалов, которые используются для создания композиционных ионообменных мембран. В литературе имеются данные о фазовых превращениях ПСК в широком температурном интервале (270-1200 К). Также авторы отмечают наличие подвижных протонов, которые могут обуславливать наличие протонной проводимости в фазах формирующихся на высоких температурах. В литературе отсутствуют данные по таким исследованиям. Наибольший интерес представляет фаза состава  $\text{H}_{0.39}\text{Sb}_2\text{O}_{5.159}$  описанная в литературе как РЗ фаза.

Образец РЗ-фазы представлял собой порошок желто-коричневого цвета и был получен прокаливанием при 590 К в течение трех часов и охлаждением в эксикаторе. По данным рентгенофазового анализа РЗ фаза имеет структуру типа пирохлора простр. гр. сим.  $\text{Fd}3\text{m}$ .

Исследования проводили с использованием импедансметра Elins Z1500j в диапазоне частот 0,1Гц – 2МГц. Температурный интервал составлял 210 – 280 К. Измерения диэлектрических параметров проводили на 2 образцах: влажном и сухом. Сухой образец перед измерениями был выдержан в эксикаторе, влажный – получен выдержкой в атмосфере 100% влажности, в течение двух суток.

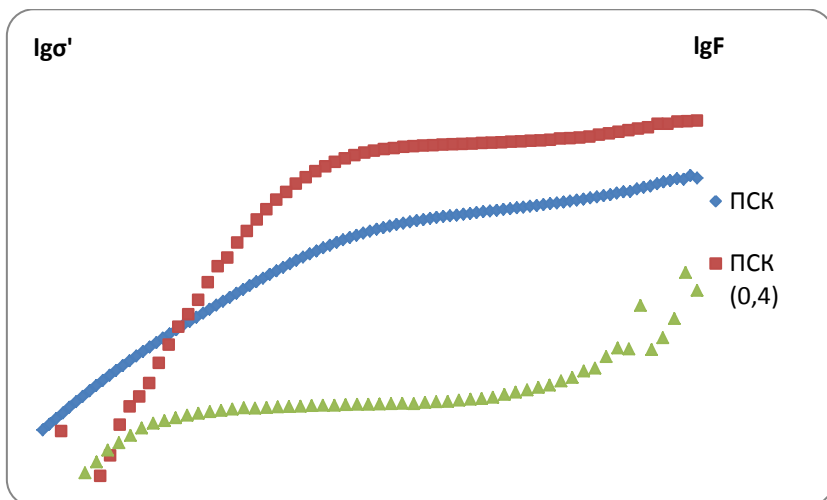
Наличие максимумов на зависимостях  $\text{tg}\delta$  от частоты свидетельствует о релаксационных потерях в РЗ фазе. С увеличением температуры максимумы смещаются в область более высоких частот (см. рисунок).

Положение максимумов на зависимостях  $\text{tg}\delta$  от частоты смещается в область более высоких частот при переходе от сухого образца к влажному.

По частотам положения максимумов  $\text{tg}\delta$ , была построена зависимость  $\ln(\text{tg}\delta(f_{\text{max}})) - 1000/T, \text{K}$  и определена энергия активации релаксационного процесса в координатах Аррениуса (см. рисунок).

водимость. Образцы аммоний замещенной ПСК были получены путем смешения раствора гидроксида аммония и суспензии ПСК. Степень замещения варьировали от 0 до 1 с шагом 0,2. После проведения замещения отстаивали суспензию в течение 2-х суток затем отделяли осадок и высушивали в течение 5 часов при температуре 80 °С. Исследования проводили с помощью метода импедансной спектроскопии в диапазоне частот  $10^1 - 10^6$  Гц и интервале температур 20 – 200 °С.

На зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь от частоты для всех исследуемых образцов наблюдаются максимумы, которые смещаются в область более высоких частот при увеличении температуры. В области низких частот на зависимостях действительной части диэлектрической проницаемости от частоты фиксируются большие значения  $\epsilon'$  более  $10^3$ , это является типичным для твердых электролитов. Наблюдается увеличение протонной проводимости в образцах со степенями замещения 0,2 и 0,4 (ПСК 0,2; ПСК 0,4) по сравнению с ПСК. При увеличении степени замещения наблюдается уменьшение значений протонной проводимости на 1 порядок в изучаемом температурном интервале (см. рисунок).



Зависимость удельной протонной проводимости ПСК и замещенных аммониевых форм со степенью замещения 0,4 (ПСК 0,4) и 1 (ПСК 1) от частоты при комнатной температуре

Замещение части ионов оксония на ионы аммония приводит по всей видимости к созданию дефектов в катионной подрешетке ПСК способствующих увеличению центров для переноса протонов.

до значения 0.02 критическая температура уменьшилась до 5 К, а при  $\delta = 0.03$  переход был полностью подавлен.

В настоящей работе исследованы фазовый состав, кристаллическая структура и электросопротивление ряда соединений с общей формулой  $\text{Fe}_{1-z}\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y$ . Для их получения использовался метод твердофазного ампульного синтеза. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре Bruker AXS D8 ADVANCE, компьютерная обработка результатов велась в программе FullProf. Измерение электрических свойств проводилось 4-х контактным методом при помощи рефрижератора CryoFree204 в интервале температур 5.5-310 К.

В результате работы были получены двухфазные соединения, в которых сверхпроводящая фаза  $\text{Fe}(\text{SeTe})$  сосуществует с фазой типа  $\text{M}_3\text{X}_4$ . При этом было установлено, что переход в сверхпроводящее состояние ( $T_c = 14$ ) наблюдается только в тех соединениях, для которых выполняются следующие условия: 1 - соединение двухфазно; 2 - основная фаза имеет моноклинную структуру; 3 - вторая фаза на основе  $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$  имеет тетрагональную структуру. Важно отметить, что тетрагональная фаза имеет одинаковые параметры кристаллической структуры и, следовательно, одинаковый состав во всех исследованных соединениях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.2916.2017/ПЧ).*

## **ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ $\text{NH}_4$ -ЗАМЕЩЕННОЙ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20–200 °С ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ**

*Макаров К.С., Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А.*

Челябинский государственный университет

454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Одним из перспективных соединений, обладающих протонной проводимостью, является полисурьмная кислота (ПСК). Протонная проводимость ПСК обусловлена наличием ионов оксония, однако они имеют низкую температурную устойчивость. Имеются данные о замещении ионов оксония в ПСК на ионы аммония и данные замещенные формы ПСК обладают термической устойчивостью до температуры 400<sup>0</sup>С и протонной проводимостью. Но в литературе отсутствуют детальные исследования замещенных форм ПСК.

Целью данной работы стало исследование влияния введения ионов аммония в ПСК на диэлектрические параметры и протонную про-

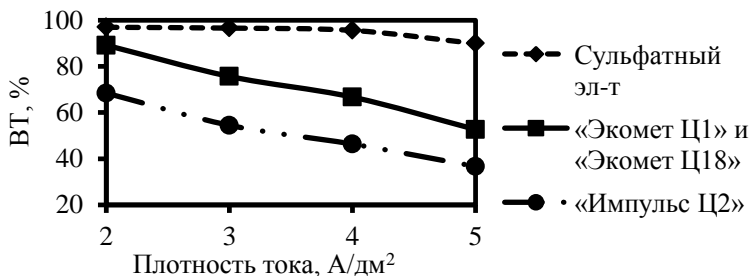


Рис. 2. Выход по току цинка в зависимости от плотности тока

Анализ полученных данных показал, что на степень наводороживаемости главным образом влияет не тип электролита, а наличие в нем блескообразующей добавки.

## СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОДЕФИЦИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y$

*Кислов Е.В., Шерокалова Е.М., Селезнева Н.В.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Интерес к классу высокотемпературных сверхпроводников на основе железа возник с открытием сверхпроводимости в слоистых соединениях - оксиниктидах железа  $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$  ( $x = 0.05 - 0.12$ ) с максимальной критической температурой  $T_c = 57$  К. Впоследствии оказалось, что переход в сверхпроводящее состояние присутствует также в более простом по структуре соединении – селениде железа. Соединения  $\text{Fe}_{1\pm\delta}\text{Se}$  являются сверхпроводящими с температурой перехода порядка 8 К. В настоящее время предпринимаются попытки улучшить сверхпроводящие свойства объёмного селенида железа путём внешних воздействий (приложение гидростатического давления) или путем модифицирования структуры (замещение как по катионной, так и анионной подрешёткам или внедрение различных атомов в междоузлия).

Соединение  $\text{FeSe}$  при  $T = 400$  °С кристаллизуется в тетрагональной сингонии, структурный тип  $\text{PbO}$  (пространственная группа  $\text{P4/nmm}$ ). При замещении атомов  $\text{Se}$  атомами  $\text{Te}$  в соединении  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  максимальная температура сверхпроводящего перехода достигается при  $x \sim 0.5$  и уменьшается при увеличении концентрации теллура. Также  $T_c$  для селенида железа сверхчувствительна к избытку железа. Наибольшая критическая температура  $T_c \approx 8.5$  К была получена в соединении с ближайшим к эквиаtomному составу  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$  при  $\delta = 0.01$ . При увеличении  $\delta$

сопутствующим выделением водорода, что приводит к наводороживанию изделия. Для снятия наводороживания детали подвергают термообработке, причем для матовых покрытий эта операция без ущерба может быть разнесена во времени. Для блестящих покрытий длительный перерыв между нанесением покрытия и обезводороживанием вреден для качества покрытия.

В работе рассмотрено влияние типа электролита и блескообразующей добавки на наводороживаемость металла подложки. Для этого были приготовлены сульфатный электролит цинкования ( $\text{ZnSO}_4$  – 250 г/л,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 100 г/л,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – 30 г/л, декстрин – 10 г/л) и щелочной электролит, содержащий 8 г/л  $\text{ZnO}$  и 120 г/л  $\text{NaOH}$  с различными блескообразующими добавками: 1) смесь добавок «Экомет Ц1» и «Экомет Ц18», 2) «Импульс Ц2». Во всех проведенных экспериментах в качестве основы (детали) были использованы металлические пластины из стали Ст3 размером 30×30 мм. Цинкование проводили при рабочих плотностях тока от 2 до 5  $\text{A}/\text{дм}^2$  с шагом 1  $\text{A}/\text{дм}^2$ .

Наводороживаемость стали оценивали электрохимическим методом по количеству электричества, затраченного на экстракцию водорода, проникшего в подложку в течение процесса нанесения гальванического покрытия. Полученные результаты представлены на рис. 1.

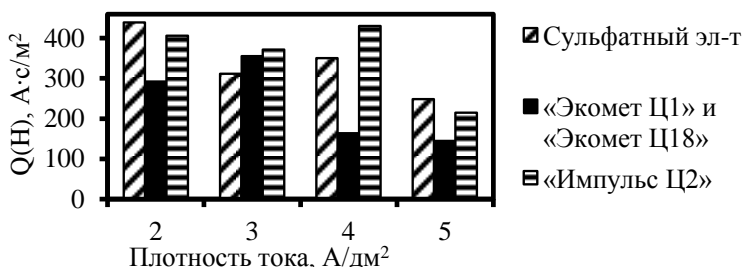
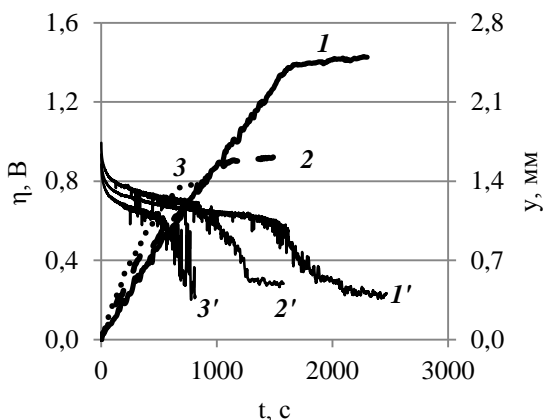


Рис. 1. Количество электричества на экстракцию водорода

Для оценки эффективности блескообразующих добавок во всех экспериментах гравиметрическим методом определяли выход по току цинка (рис. 2).

перенапряжения и тока с помощью потенциостата AutoLAB, рост дендритного осадка на стержневом электроде фиксировали на видеокамеру. Результаты эксперимента представлены на рисунке.



Динамика роста осадка (1, 2, 3) и перенапряжения (1', 2', 3') в ходе электролиза в растворе состава 1 (1, 1'), 2 – (2, 2') и 3 – (3, 3')

В ходе электролиза происходит удлинение дендритов в высоту  $y$ , при этом перенапряжение сначала достигает максимальной величины, а по мере развития дендритного осадка снижается. В качестве структурных параметров в модели роста осадка на цилиндрическом электроде выбраны радиус вершин дендритов и плотность их размещения на фронте роста. В результате расчета было установлено, что в осадке, полученном из раствора 1, преобладают частицы со средним радиусом вершин 1,04 мкм (35%), в растворе 2 – 0,12 мкм (47%) и в растворе 3 – 0,125 мкм (35%). При этом плотность размещения радиусов вершин на фронте роста в различных растворах отличается на несколько порядков.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

Илькин В.Г.<sup>(1)</sup>, Даринцева А.Б.<sup>(1)</sup>, Новиков А.Е.<sup>(1)</sup>, Чернышев А.А.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Цинкование один из самых распространенных видов гальванических покрытий в промышленности, при этом процесс сопровождается

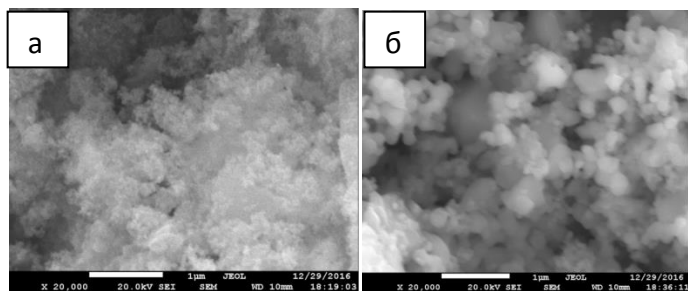


Рис. 2. Морфология образцов феррита никеля после термообработки при 400 °С (а) и 1000 °С (б)

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА ДЕНДРИТНЫХ ОСАДКОВ МЕДИ

Михайлова А.Г.<sup>(1)</sup>, Даринцева А.Б.<sup>(1)</sup>, Чернышев А.А.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Дендритные осадки, получаемые электролизом водных растворов электролитов, используются в основном для изготовления изделий методами порошковой металлургии. Разработка способа получения дендритных осадков с заданными свойствами позволит сократить расходы на проведение послеелектролизных операций: размол, рассев и смешивание. При потенциостатическом режиме электролиза удается получать дендритный осадок с одинаковыми характеристиками, но данный метод не находит практического применения в промышленности. В заводской практике металлические порошки электролизом получают в основном в гальваностатических условиях.

В работе проводится исследование динамики роста дендритного осадка в электролитах следующего состава: 1) 14 г/л  $\text{Cu}^{2+}$ , 160 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 мг/л  $\text{Cl}^-$ ; 2) 9 г/л  $\text{Cu}^{2+}$ , 160 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5 мг/л  $\text{Cl}^-$ ; 3) 15 г/л  $\text{Cu}^{2+}$ , 160 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 мг/л  $\text{Cl}^-$  при 50 °С. Введение в растворы электролитов хлорид-ионов должно приводить к укрупнению частиц дендритного осадка. Хроновольтамперометрией были определены значения предельной стационарной плотности тока, по которой затем проводился расчет токовой нагрузки. Гальваностатический электролиз проводили в трехэлектродной ячейке: рабочим, вспомогательным и электродом сравнения служили медные стержни. В ходе опыта проводили регистрацию



Общепринятый метод получения шпинели – это твердофазная реакция. Сравнительно недавно для достижения высокой степени гомогенизации компонентов в исходных реакционных смесях стал применяться ионный обмен. Тот метод был использован для создания пленок, аморфных порошков и оптических стеклообразных материалов.

Настоящая работа посвящена синтезу твердого раствора  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели с помощью ионообменной гомогенизации.

Синтез феррита никеля осуществлялся следующим образом. К подготовленному катионообменному материалу добавляли раствор, представляющий собой эквимольную смесь хлорида железа (III) и нитрата никеля. После выдержки в течение 24 часов, катионит высушивали на воздухе и прокаливали при температурах от 400 до 1000 °С, через каждые 100 °С.

Рентгенографический анализ, полученных образцов, подтвердил образование феррита никеля после термообработки при 1000 °С (рис. 1). Следует отметить, что различная последовательность добавления растворов к катиониту или же добавление их эквимольной смеси, не влияет на конечный результат.

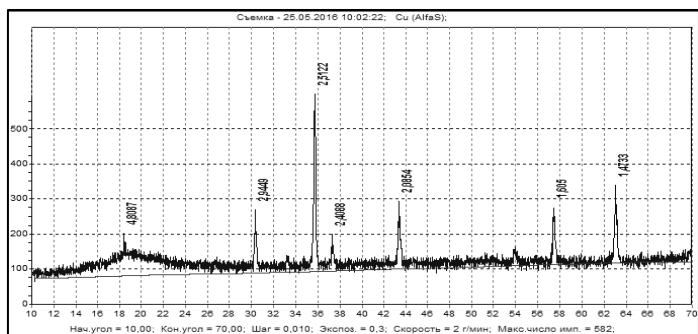
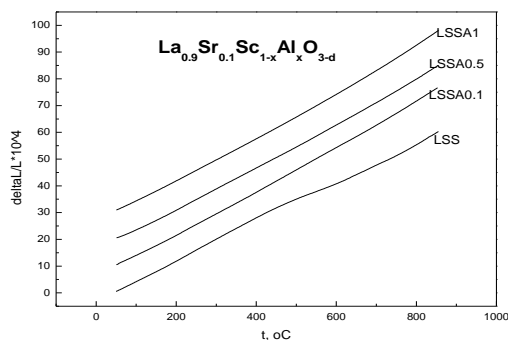


Рис. 1. Рентгенограмма образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , прокаленного при 1000 °С

Как следует из данных растровой электронной микроскопии, размер частиц образца, прокаленного при 400 °С, не превышает 50 нм (рис. 2,а). Дальнейшее прокаливание ведет к рекристаллизации и формированию частиц округлой формы, диаметром до 100 нм (рис. 2,б).

симости в районе 450 °С, предположительно связанный с наличием фазового перехода (см. рисунок).



Температурные зависимости линейного расширения для образцов LSSA (кривые сдвинуты по оси ординат друг относительно друга на одну и ту же величину  $10 \cdot 10^5$ )

Введение небольших (до 1 масс. %) добавок алюминия приводит к повышению общей проводимости без уменьшения доли протонного транспорта. При большей концентрации допанта, на фоне увеличения общей проводимости, уменьшается вклад протонной проводимости.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантом Российского научного фонда (проект № 16-13-00053). Аналитическая часть работы выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.*

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ФЕРРИТА НИКЕЛЯ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ С ПОМОЩЬЮ ИОНООБМЕННОЙ ГОМОГЕНИЗАЦИИ

*Грязнова М.С., Белая Е.А.*

Челябинский государственный университет

454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Шпинельные твердые растворы на основе ферритов переходных металлов обладают широким набором технологических свойств, используются в технике в качестве пьезоэлектрических, магнитных, изоляционных материалов, а также как катализаторы различных реакций.

1. Norby T., Widerøe M., Glöckner R. et al. // Dalton Trans. 2004. V. 19. P. 3012–3018.

2. Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 73222–73268.

*Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00883) и программы РАН (проект № 15-20-3-15).*

## **СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{LaScO}_3$ , МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ**

*Косых А.С.<sup>(1,2)</sup>, Строева А.Ю.<sup>(1,2)</sup>, Горелов В.П.<sup>(1)</sup>, Кузьмин А.В.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Известно, что наиболее высокая протонная проводимость реализуется в оксидных материалах со структурой перовскита, к которым относятся и твердые растворы на основе  $\text{LaScO}_3$ . В наших предыдущих работах исследовано влияние различных вариантов допирования и создания нестехиометрии на структуру и транспортные свойства скандата лантана. Показано, что допирование щелочноземельными элементами (например, Sr и Mg), повышают электропроводность, но также, увеличивает и вклад межзеренного сопротивления в общее сопротивление материалов.

Один из способов снижения межзеренного сопротивления – введение дополнительных примесей, которые способствуют уплотнению межзеренных контактов и увеличению проводимости материала. В этом направлении нами исследовано введение добавок оксида алюминия в твердые растворы на основе  $\text{LaScO}_3$  в виде -  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-x} + x\text{AlO}_{1.5}$  ( $x = 0 \div 5$  масс.%, LSS+A0.1; LSS+A0.5 и т.д.),  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-x}$  ( $x = 0 \div 5$  масс.%, LSSA0.1; LSSA0.5 и т.д.).

Однофазные образцы со структурой типа перовскита синтезированы методом сжигания с этиленгликолем. Показано уменьшение объема элементарной ячейки вследствие замещения ионов скандия на ионы алюминия меньшего радиуса.

Алюминий показал высокую эффективность в стабилизации структуры  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-x}$ , устраняя изгиб на дилатометрической зави-

## КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМ ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА ОСНОВЕ ЦЕРАТА БАРИЯ

Кольчугин А.А.<sup>(1,2)</sup>, Пикалова Е.Ю.<sup>(1,2)</sup>, Лягаева Ю.Г.<sup>(1)</sup>,  
Богданович Н.М.<sup>(1)</sup>, Королева М.С.<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет  
620026, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(3)</sup> Институт химии Коми НЦ УрО РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48

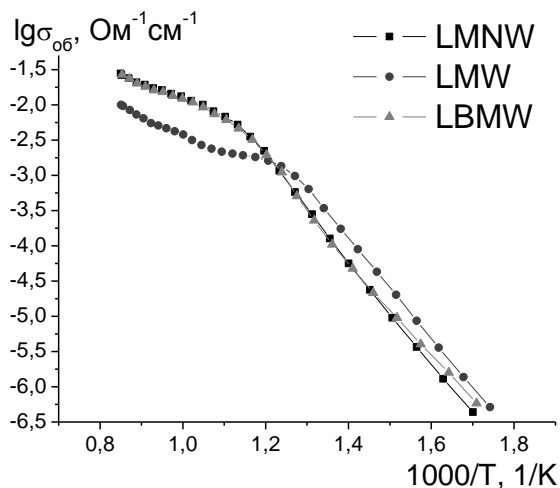
Высокотемпературные оксидные протон-проводящие материалы представляют большой интерес из-за появления протонной и кислород-ионной проводимости в увлажненной атмосфере [1]. Среди широкого спектра таких материалов, которые разнообразны как по своей структуре, так и по химическому составу, допированный  $\text{BaCeO}_3$  обладает наибольшим уровнем протонной проводимости [2]. Целью данной работы является разработка электрохимически активных и стабильных электродов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с протон-проводящими электролитами на основе допированного  $\text{BaCeO}_3$ . Исследование электрохимических свойств электродов на основе слоистых кобальтитов  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  в контакте с  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$  и  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$  протон-проводящими электролитами проводили методом импедансной спектроскопии во влажном воздухе. Кобальтиты использовались в качестве функциональных слоев в двухслойных электродах с токовым коллекторным слоем 99.4 мас. %  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3 + 0.6$  мас.%  $\text{CuO}$ , который применялся для обеспечения равномерного распределения тока по электроду. Поскольку протонные проводники обычно имеют смешанную ионно-дырочную проводимость в окислительной атмосфере, было бы некорректно рассчитывать поляризационное сопротивление электродов без учета шунтирующего эффекта электронной проводимости в электролите в окислительных условиях. В этой работе были рассмотрены два подхода по учету шунтирующего влияния электронной проводимости в электролитах на поляризационное сопротивление электродов: расчеты из результатов измерений на постоянном токе и фитинг спектров, полученных из измерений на переменном токе. Были рассмотрены эффекты свойств электролита на оказываемый шунтирующий эффект на одних и тех же электродах.

протон-проводящими электролитами  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$  и  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$ , соответственно. Импедансные исследования проводили на симметричных ячейках с функциональным композиционным электродным слоем из  $\text{La}_{1.7}\text{M}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  и коллекторным слоем из 99.4 мас. %  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3+0.6}$  мас. %  $\text{CuO}$ , который применялся для обеспечения равномерного распределения тока. Наилучшие характеристики (низкие значения кажущегося поляризационного и высокочастотного сопротивлений) были получены для электрода с  $\text{La}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  -  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$  функциональным слоем в контакте с  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$  ( $0.63 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  и  $75.44 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  при  $700^\circ\text{C}$ , соответственно) и с  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  -  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$  в контакте с  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$  ( $0.27 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  и  $47.79 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  при  $700^\circ\text{C}$ , соответственно). Разработанный электрод можно считать наиболее перспективным для ТОТЭ с протон-проводящими электролитами. Другим фактором, который необходимо учитывать при изучении поведения электродов в контакте с протон-проводящими электролитами является значительная смешанная ионно-электронная проводимость электролитов в окислительной атмосфере. В этой работе были рассмотрены два подхода по учету шунтирующего влияния электронной проводимости в электролитах на поляризационное сопротивление электродов: расчеты из результатов измерений на постоянном токе и фитинг спектров, полученных из измерений на переменном токе.

1. Norby T., Widerøe M., Glöckner R. et al. // Dalton Trans. 2004. V. 19. P. 3012–3018.

2. Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 73222–73268.

*Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00883) и программы РАН (проект № 15-20-3-15).*



Сравнение температурных зависимостей объемной проводимости

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ.*

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ НИКЕЛАТОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМ ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА ОСНОВЕ ЦЕРАТА БАРИЯ

Кольчугин А.А.<sup>(1,2)</sup>, Пикалова Е.Ю.<sup>(1,2)</sup>, Лягаева Ю.Г.<sup>(1)</sup>, Богданович Н.М.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Высокотемпературные оксидные протон-проводящие материалы представляют большой интерес из-за появления протонной и кислород-ионной проводимости в увлажненной атмосфере [1]. Материалы, на основе допированного ВаСеО<sub>3</sub> имеют высокий уровень протонной проводимости [2]. Настоящее исследование сосредоточено на электрохимических свойствах двухслойных композиционных электродов на основе La<sub>1.7</sub>M<sub>0.3</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (M = Ca, Sr, Ba) с протон-проводящими керамическими компонентами на основе ВаСеО<sub>3</sub> допированного Gd и Y в контакте с

## ОСОБЕННОСТИ ИОННОГО ТРАНСПОРТА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КАТИОНДОПИРОВАННОГО $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

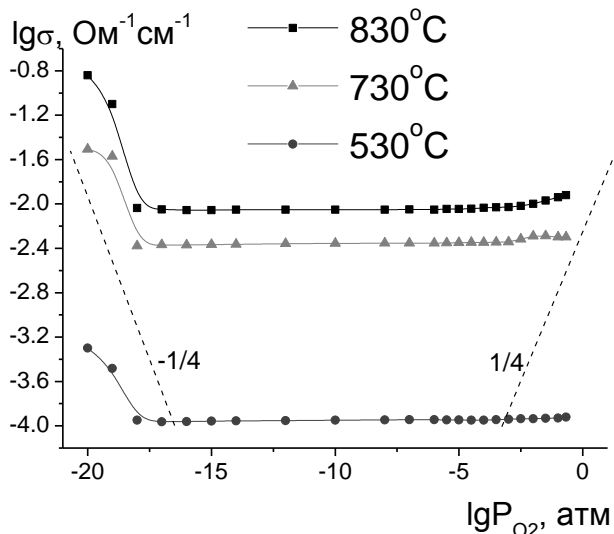
*Партин Г.С.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Композиционные системы на основе фаз со структурой LAMOX (базовый состав  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) представляют интерес, как в фундаментальном, так и в прикладном аспекте. Предполагается, что такие системы могут выступать высокоэффективными кислород-ионными электролитами для твердооксидных топливных элементов, работающих в области средних температур (500-700 °C).

Для реализации высоких величин ионной проводимости было проведено модифицирование матричных составов. Методом гомогенного допирования, позволяющим добиться разупорядочения кислородной подрешетки и облегчения кислород-ионного переноса, были получены твердые растворы  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  (LMW),  $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  (LBMW),  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{Nb}_{0.1}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  (LMNW) и  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{9-\delta}$  (LMT). Методом гетерогенного допирования получены композиты  $\{(100-y)\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{9-\delta}-y\text{TiO}_2\}$  (LM-yTi) и  $\{(100-y)\text{La}_2\text{Mo}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{W}_{0.5}\text{O}_{9-\delta}-y\text{TiO}_2\}$  (LMW-yTi). В системах «твердый электролит LAMOX – дисперсный оксид (инертная добавка)  $\text{TiO}_2$ » не происходит химического взаимодействия компонентов при высоких температурах, что было подтверждено методом РФА. В композитах LM-yTi и LMW-yTi при температурах ниже 520 °C наблюдался рост проводимости приблизительно на порядок по сравнению с матричными фазами, что говорит о наличии композитного эффекта в данных системах. Объемная проводимость акцепторно-допированных фаз LBMW и LMNW одинакова и примерно на полпорядка выше, чем проводимость LMW в высокотемпературной области ( $T > 600$  °C), в низкотемпературной области ( $T < 600$  °C) они различаются незначительно (см. рисунок).

приблизительно на порядок величины. Изменение парциального давления воды в интервале  $3 \times 10^{-2} \text{ атм} < P_{\text{H}_2\text{O}} < 1 \times 10^{-4} \text{ атм}$  не оказало влияния на величину проводимости LM. Проводимость LM и LM-yTi сохраняет ионный характер в широком интервале  $P_{\text{O}_2} = 10^{-17} - 10^{-3} \text{ атм}$ , при  $P_{\text{O}_2} < 10^{-17} \text{ атм}$  появляется электронный вклад, при  $P_{\text{O}_2} > 10^{-3} \text{ атм}$  появляется незначительный вклад дырок (см. рисунок).



Температурные зависимости общей проводимости LM от парциального давления кислорода (пунктирными линиями обозначены теоретические тангенсы угла наклона для электронной и дырочной проводимости)

1. Yu J., Chao M., Li D. et al // Advanced Materials Research. 2012. V. 557–559. P. 1223.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ.*



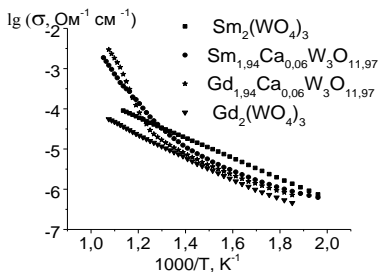


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{W}_3\text{O}_{12-0.5x}$

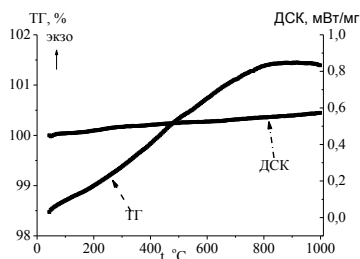


Рис. 2. ТГ-, ДСК-исследования  $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$

## ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ И КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ $\{(100-y)\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{9.8-y}\text{TiO}_2\}$

*Партин Г.С.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В данной работе представлены результаты исследований физико-химических свойств кислород-ионного проводника  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и композитов на основе акцепторно-допированных твердых растворов  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{9.8}$ .

В целях увеличения ионной составляющей проводимости молибдата лантана было проведено гомогенное допирование - гетеровалентное замещение молибдена на катион с более низкой степенью окисления  $\text{Ti}^{4+}$ , а также гетерогенное допирование двуокисью титана  $\text{TiO}_2$  различной степени дисперсности.

Твердофазным методом были получены  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (LM), композиты состава  $\{(100-y)\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{9.8-y}\text{TiO}_2\}$  (LM-yTi), фазовый состав продуктов установлен методом рентгенофазового анализа. Ширина области гомогенности твердых растворов  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$  ( $x=0-0,075$ ) совпадает с данными [1], при дальнейшем увеличении  $x$  на рентгенограммах появляются рефлексы, относящиеся к  $\text{TiO}_2$ . Электропроводность спеченных образцов измерялась методом импедансной спектроскопии на переменном токе в интервале частот 500 Гц – 1 МГц. О наличии композитного эффекта в системе LM-yTi свидетельствует рост при  $T < 520^\circ\text{C}$  общей проводимости композитов с высокодисперсным  $\text{TiO}_2$  ( $S=57 \text{ м}^2/\text{г}$ )

Из рисунка видно, что допирование, вопреки нашим ожиданиям, привело к уменьшению проводимости, причины выясняются.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{W}_3\text{O}_{12-0.5x}$ ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ; $x = 0, 0,06$ )

*Востротина Е.Л., Лопатин Д.А., Отческих Д.Д., Василенко Н.А.,*

*Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

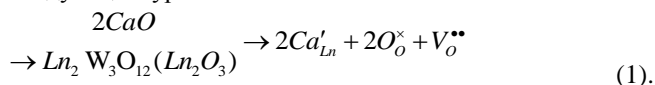
Электроперенос в  $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) со структурой «дефектного шеелита» осуществляется преимущественно ионами кислорода. Однако их использование в качестве твердых электролитов нецелесообразно ввиду довольно низкой проводимости.

Для увеличения проводимости используют акцепторное допирование. Оно приводит к увеличению концентрации вакансий кислорода и, скорее всего, должно привести к увеличению кислородной проводимости.

Целью настоящей работы является синтез твёрдых растворов  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{W}_3\text{O}_{12-0.5x}$  (где  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ;  $x=0; 0,06$ ) и исследование их электрических свойств, а также установление характера проводимости и типа носителей заряда.

Твердые растворы на основе вольфраматов гадолиния и самария синтезировали по глицерин-нитратной технологии.

Внедрение ионов кальция в подрешетку лантанида происходит в соответствии со следующим уравнением:



Зависимость электропроводности от температуры чистых и допированных вольфраматов представлена на рис. 1.

При низких температурах (см. рис. 1) допирование существенно не влияет на электропроводность, однако при температуре выше 550 °C наблюдается резкий рост электропроводности допированных образцов. ДСК-исследования (см. рис. 2) не обнаружили тепловых эффектов во всем исследуемом температурном интервале, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов. Резкий рост проводимости твердых растворов при высоких температурах может быть вызван разрушением ассоциатов дефектов  $[\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}} \bullet \text{Ca}'_{\text{Gd}}]$ ,  $[\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}} \bullet \text{Ca}'_{\text{Sm}}]$  и, как следствие, увеличением подвижности вакансий кислорода.

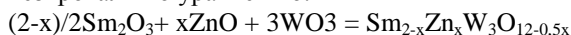
## СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТА САМАРИЯ

Чёрный В.Е., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н.

Уральский федеральный университет

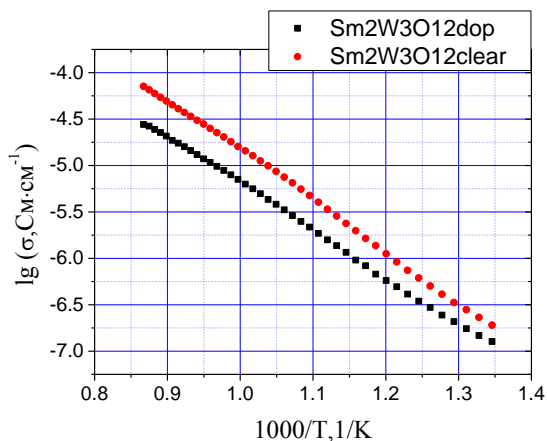
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

$\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$  имеет структуру  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  – «дефектного шеелита». Электроперенос в вольфраматах  $\text{Me}^{3+}_2(\text{WO}_4)_3$  со структурой «дефектного шеелита» осуществляется преимущественно ионами кислорода. Сумма ионных чисел переноса близка к 1. Однако использование  $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$  в качестве твердого электролита нецелесообразно ввиду довольно низкой проводимости. Одним из способов увеличения проводимости является акцепторное допирование, которое приводит к увеличению концентрации вакансий кислорода, а, следовательно, должно привести к увеличению кислородной проводимости. В качестве допанта в настоящей работе использовали ионы цинка. Твердые растворы на основе вольфрамата самария синтезировали по уравнению:



Синтез образцов  $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{Sm}_{1,98}\text{Zn}_{0,02}\text{W}_3\text{O}_{11,99}$  проводили по глицерин-нитратной технологии. Эффективная плотность полученных образцов составляет соответственно,  $\rho_{\text{эф}} = 75\%$ ,  $\rho_{\text{эф}} = 81\%$ .

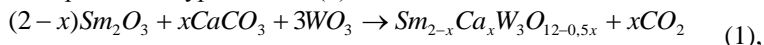
На рисунке представлены температурные зависимости проводимости двух образцов. Измерение электропроводности проводили двух-контактным методом с помощью моста переменного тока Е7–22 на частоте  $f = 1$  кГц.



Зависимости проводимости  $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{Sm}_{1,98}\text{Zn}_{0,02}\text{W}_3\text{O}_{11,99}$   
от температуры

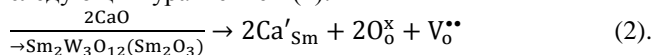
шеелита) в качестве твердого электролита нецелесообразно ввиду довольно низкой проводимости.

Одним из способов увеличения проводимости является акцепторное допирование, которое приводит к увеличению концентрации вакансий кислорода, а, следовательно, должно привести к увеличению кислородной проводимости. В качестве допанта в настоящей работе использовали оксид кальция. Твердые растворы на основе вольфрамата самария синтезировали по уравнению (1):

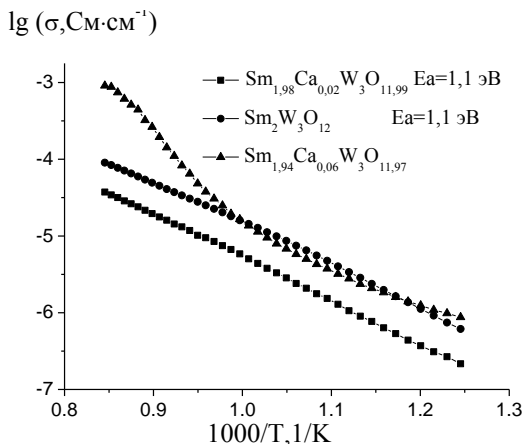


глицерин-нитратным методом.

Внедрение ионов кальция в подрешетку самария происходит в соответствии со следующим уравнением (2):



Для синтезированных образцов получены температурные зависимости проводимости (см. рисунок), а также рассчитана эффективная энергия активации.



Температурные зависимости проводимости и энергия активации

На рисунке показано, что с увеличением концентрации допанта, электропроводность сначала падает, потом увеличивается, но только в высокотемпературной области. На кривой ДСК допированных вольфраматов отсутствуют тепловые эффекты, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов. Причины резкого увеличения электропроводности  $Sm_{1,94}Ca_{0,06}W_3O_{11,97}$  в высокотемпературной области в настоящее время пока не вполне понятны.

Настоящая работа посвящена изучению возможности реализации протонной проводимости в образцах  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{8.95}$ .

Образцы  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{8.95}$  были получены твердофазным синтезом из оксидов и карбонатов соответствующих металлов. Полученные образцы были аттестованы методом РФА (Bruker D8 ADVANCE), была подтверждена их однофазность.

Электрические свойства были исследованы методом электрохимического импеданса (Elins Z-2000) в частотном диапазоне 100 Гц–1 МГц при варьировании температуры  $T=200\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$  и парциальных давлений кислорода  $p\text{O}_2=1\cdot 10^{-6}\text{--}0.21$  атм. в атмосферах с различным парциальным давлением паров воды ( $p\text{H}_2\text{O}=2\cdot 10^{-2}$  атм – влажная атмосфера и  $p\text{H}_2\text{O}=3\cdot 10^{-5}$  атм – сухая атмосфера).

Установлено, что образцы  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{8.95}$  во всем температурном интервале характеризуются преимущественно ионным характером проводимости с незначительным вкладом электронного (р-типа) переноса. Для фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  на температурной зависимости при  $540\text{ }^\circ\text{C}$  фиксируется фазовый переход, сопровождающийся повышением проводимости. Для  $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{8.95}$  фазового перехода не наблюдается, величина электропроводности данного состава выше на 0.5 порядка по сравнению с димолибдатом лантана.

Изменение влажности атмосферы не оказывает влияния на электрические свойства Ва-допированного состава, что предполагает отсутствие взаимодействия с парами воды. Электропроводность  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  несколько снижается при увеличении  $p\text{H}_2\text{O}$ , для объяснения данного факта требуются дальнейшие исследования.

1. Marrero-Lopez D., Canales-Vazquez J., Zhou W. et al. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 278.

## **СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТА САМАРИЯ, ДОПИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ ( $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{W}_3\text{O}_{12-0.5x}$ )**

*Отческих Д.Д., Бокова В.А., Пестерева Н.Н., Гусева А.Ф.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ранее было установлено, что электроперенос в вольфраматах  $\text{Me}^{3+}_2(\text{WO}_4)_3$  со структурой «дефектного шеелита» осуществляется преимущественно ионами кислорода. Сумма ионных чисел переноса близка к 1. Однако использование  $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$  (имеющего структуру дефектного

парциальных проводимостей показал, что в сухой атмосфере во всей исследуемой области температур образцы являются преимущественно кислородно-ионными проводниками, во влажной атмосфере ниже 500 °С преобладает протонный перенос. Из зависимостей электропроводности от  $p\text{H}_2\text{O}$  в комбинации с ТГ-данными оценены величины подвижности протонных носителей.

Добавка  $\text{Ba}_2\text{InMO}_6$  способствует увеличению химической устойчивости образцов во влажной  $\text{CO}_2$ -содержащей атмосфере, по сравнению с  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , что объясняется возникновением кинетических затруднений процесса взаимодействия.

1. Алябышева И.В., Кочетова Н.А., Матвеев Е.С. и др. // Известия РАН. Сер. физическая. 2017. Т. 81, № 3. С. 414–416.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00285 мол\_а.*

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Николаева М.М., Козлюк А.О., Корона Д.В., Кочетова Н.А.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Семейство соединений  $\text{LaMOX}$  вызывает интерес исследователей как перспективный класс кислородно-ионных проводников для применения в качестве твердых электролитов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Димолибдат лантана  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  характеризуется наличием собственных вакансий кислорода в структуре, что обеспечивает его проводящие свойства. При температуре по разным данным 540–580 °С происходит фазовый переход (из моноклинной  $\alpha$ -фазы в кубическую  $\beta$ -фазу со структурой типа  $\beta\text{-SnWO}_4$ ), сопровождающийся существенным увеличением электропроводности. Так,  $\beta$ -фаза  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  демонстрирует значения ионной проводимости  $\sim 1 \cdot 10^{-2}$  См/см при 800 °С, что сравнимо с проводимостью для допированного оксида циркония. Изо- и гетеровалентные замещения в катионных подрешетках La и/или Mo позволяют в ряде случаев решить проблему стабилизации высокопроводящей  $\beta$ -фазы [1].

Наличие вакансий кислорода в структуре соединений данного класса не исключает возможности их взаимодействия с парами воды с образованием протонных дефектов и формированием протонного переноса. Однако в литературе такого рода исследования отсутствуют.

# ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ С 20-30 МОЛ. % $\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$ )

Матвеев Е.С., Алябышева И.В., Корона Д.В., Кочетова Н.А.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Материалы, использующиеся для мембран твёрдооксидных топливных элементов, должны обладать определёнными функциональными свойствами, такими как высокая электрическая проводимость, химическая устойчивость и т. д. Одним из способов улучшения транспортных характеристик твёрдых электролитов является метод гетерогенного допирования, то есть создание на их основе композитов. В настоящей работе известный протонный и кислородно-ионный проводник  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5[\text{V}_\text{O}]_1$ , относящийся к классу структурно-разупорядоченных перовскитоподобных фаз, модифицируется введением добавки сложных оксидов  $\text{Ba}_2\text{InMO}_6$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$ ).

Ранее проведенные исследования композитных образцов состава  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ , показали, что формирование особой микроструктуры обуславливает стабилизацию высокопроводящей модификации  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  со статистическим расположением вакансий кислорода, и приводит к существенному улучшению электрических свойств [1]. Оптимальными значениями электропроводности (на 2–3 порядка выше электропроводности индивидуальных фаз), характеризуются композиты с 20-30 мол. %  $\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ , свойства которых были изучены детально.

Приготовление композиционных составов велось методом *in situ* в интервале 800–1300 °С при одновременном твердофазном синтезе компонентов с финальной стадией обработки выше температуры эвтектики. Температуры эвтектики для систем  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$  и  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InTaO}_6$  составляют 1355 °С и 1397 °С, соответственно.

Термические свойства изучены методом ТГА (Pyris 1 TGA), который показал, что во влажной атмосфере ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$  атм) композиционные образцы обратимо изменяют свою массу в интервале температур 300-500 °С, что свидетельствует о процессе взаимодействии с парами воды. При стадийном изменении парциального давления паров воды ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-3}\text{--}0.1$  атм) определены концентрации протонных дефектов. Максимальная степень гидратации пропорциональна содержанию некомплектной по кислороду фазы  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ .

Электрические свойства композитов были исследованы методом импедансной спектроскопии (Elins Z=200,  $f=1\text{--}10^6$  Гц) при варьировании параметров:  $T=200\text{--}1000^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-3}\text{--}0.1$  атм,  $p_{\text{O}_2}=10^{-15}\text{--}0.21$  атм. Расчёт

благодаря которым широко используется при получении электропроводящих пленок и пленочных резисторов. Поверхность диоксида олова обладает высокой реакционной способностью за счет наличия свободных электронов в зоне проводимости и поверхностных и объемных кислородных вакансий. Широкое применение получили сенсорные датчики на основе тонких пленок диоксида олова, легированных сурьмой. Перспективной для будущего является использование тонких слоев  $\text{SnO}_2$  в качестве проводящего слоя для солнечных батарей [2].

В нашей работе синтез тонких пленок  $\text{SnO}_2$  проводили методом гидрохимического осаждения. Исходный раствор хлорида олова(II) с концентрацией 0.05 – 2 моль/л (в пересчете на безводную соль) помещали в реакционный стакан, вносили в качестве легирующих добавок  $\text{SbCl}_3$  и  $\text{NH}_4\text{F}$ , добавляли органический восстановитель. Полученный раствор доводили до нужного объема рассчитанным количеством дистиллированной воды. В качестве подложечного материала использовали ситалл. Реакционный стакан с подложкой помещали в термостат, в котором поддерживалась температура 353 К. Время осаждения пленки составляет 90 – 120 мин. Окончание процесса осаждения определялось минимальным количеством взвешенных в растворе частиц.

После осаждения подложку с пленкой вынимали из реактора, промывали горячей дистиллированной водой и сушили на фильтровальной бумаге. После чего проводили отжиг в печи при температуре 400 – 425 °С на протяжении двух часов. По окончании процесса обжига подложки остывали в печи в течении 12 часов.

Во время синтеза тонких пленок оксида олова путем гидрохимического осаждения в кислой области ( $\text{pH} = 4.4$ ) были получены пленки толщиной 50 – 100 нм. Сопротивление пленок изменяется в пределах 50 – 1200 кОм. Стоит отметить, что морфология, толщина, а также сопротивление полученных образцов пленок диоксида олова варьируется в зависимости от заданных условий синтеза (исходных концентраций реагентов,  $\text{pH}$  раствора, температуры, полноты протекания синтеза и продолжительности обжига).

1. Рембеза С. И. и др. Электрофизические и газочувствительные свойства полупроводниковых наноструктурированных пленок  $\text{SnO}_2$ :  $\text{ZrO}_2$  // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45, № 5. С. 612–616.

2. Алферов Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Тенденции и перспективы развития современной фотоэнергетики // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38, вып. 8. С. 937–948.



лучение при помощи плазменной технологии качественной и прочной тонкой плёнки сложного оксидного протонного проводника. В качестве модельного объекта использовался индат бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , который хорошо описан в литературе, как с точки зрения структурных особенностей, так и транспортных свойств.

С целью получения тонкой однофазной пленки  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  по методу Печини были приготовлены гели с различными органическими компонентами (лимонная кислота (CA), глицерин (GLO), этиленгликоль и их смеси). Исходные компоненты  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ , взятые в стехиометрическом соотношении, были переведены в раствор, к которому добавляли органические компоненты.

Подложки, с нанесенным на них гелем, помещались в плазменный реактор в атмосфере воздуха, в котором генерировался диэлектрический барьерный разряд (ДБР) или Dielectric Barrier Discharge (DBD).

ДБР – это электрический разряд, происходящий в газе, создаваемый параллельными плоскими электродами, к которым приложено переменное высокое напряжение, и которые разделены слоем диэлектрика. В результате действия ДБР в каналах разрядов происходят реакции диссоциации молекул рабочего газа с образованием активных частиц рабочего газа. Ионизированный газ, полученный в результате действия ДБР, называется ДБР Плазмой или DBD Plasma.

Плазменную обработку гелей, нанесенных на подложки, проводили с целью удаления органики из состава гелей и для синтеза однофазных тонких плёнок. В процессе экспериментов варьировали время отработки. После процесса плазменной обработки был проведен анализ элементного состава пленок с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS).

Методом Фурье-ИК-спектроскопии (ATR-FTIR) был проведен сравнительный анализ плёнок, полученных при различных временах плазменной обработки. Методом атомно-силовой микроскопии (AFM) были исследованы рельефы поверхностей плёнок.

## **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{SnO}_2$ МЕТОДОМ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОТЖИГОМ**

*Красовская А.Е., Марков В.Ф.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Диоксид олова является полупроводником *n*-типа с шириной запрещенной зоны 3.54 эВ (300 К) [1]. Он обладает рядом особенностей,

Установлено, что кроме  $\text{OH}^-$ -групп, в образцах с высокой степенью замещения присутствуют группы  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Методом электрохимического импеданса изучены температурные зависимости электропроводности образцов, проведено их сопоставление.

1. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 7778–7781.

2. Ильина Е.А. Литий-проводящие электролиты на основе  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  : дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург : УрО РАН, 2013.

### **СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПРОТОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА DBD**

*Удачин В.И.<sup>(1)</sup>, Анимца И.Е.<sup>(1)</sup>, Dahle S.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> The Clausthal University of Technology  
38678, Clausthal-Zellerfeld, Adolph-Roemer-Straße 2A

В настоящее время научные исследования в сфере водородной энергетики представляют большой интерес. Использование твердых протонных проводников на основе сложных оксидов в топливных элементах (Hydrogen Solid-Oxide Fuel Cell или H-SOFCs) имеет ряд преимуществ по сравнению с кислород-проводящим твердым электролитом, обусловленные тем, что протоны разряжаются на катоде, и, вследствие этого,  $\text{H}_2$  топливо не загрязняется продуктом сгорания – водяным паром, что позволяет использовать его почти на 100% и увеличивает КПД. Кроме того, поскольку протон, как носитель тока, характеризуется высокими подвижностями и низкими энергиями активации, это обстоятельство позволяет снизить температуры эксплуатации (500–700 °C) топливных элементов, что наиболее оптимально с точки зрения энергетических затрат, и позволяет добиться существенного удешевления стоимости производимой электроэнергии.

Одной из важных задач на пути успешной коммерциализации H-SOFCs является уменьшение сопротивления электролита, что предполагает разработку получения пленочных материалов. Обычные технологии получения тонкопленочного электролита на несущем электроде предполагают многократную термообработку, что неизбежно приводит к уменьшению пористости электрода. Целью данной работы является по-

# РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ НОВОГО ПРОТОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

*Удачин В.И., Анимца И.Е.*

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Развитие концепции водородной энергетики требует получения новых протон-проводящих материалов для среднетемпературных топливных элементов. Протонные проводники, работающие в области средних температур  $< 500^\circ\text{C}$  (среднетемпературные твердооксидные протонные проводники СТПП), характеризуются наличием кислородно-водородных групп в составе химической формулы и отсутствием зависимости проводимости от влажности атмосферы. Данное обстоятельство выгодно отличает СТПП от проводников с высокотемпературной протонной проводимостью, формирование протонных дефектов у которых происходит только во влажной атмосфере.

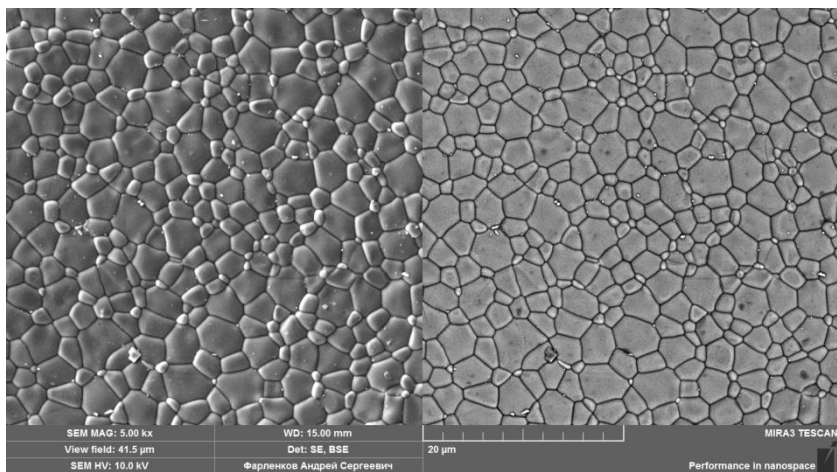
Получение методом ионного обмена новых неорганических материалов - это перспективное направление в синтезе сложных оксидов, которые не могут быть получены традиционными методами. Кристаллическая матрица - цирконат лантана-лития  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  характеризуется самой высокой проводимостью по литию в области средних температур среди известных структурных типов [1,2]. Поэтому можно предполагать, что реализация ионного обмена  $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  позволит получить новые фазы с высокой протонной проводимостью.

Цирконат лантана-лития  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  был получен методом твердофазного синтеза из исходных компонентов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ , взятых в стехиометрическом соотношении, за исключением  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , взятого с 10% избытком [1]. Методом рентгенофазового анализа (XRD) была подтверждена однофазность образца  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , характеризующегося тетрагональной модификацией I41/acd.

В результате реакций замещения ионов лития на ионы водорода  $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  были получены образцы с разной степенью замещения:  $\text{Li}_{3,3}\text{H}_{3,7}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (0.1 М раствор азотной кислоты, 4 дня,  $60^\circ\text{C}$ );  $\text{Li}_{5,9}\text{H}_{1,1}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (0.1 М раствор уксусной кислоты, 4 дня,  $60^\circ\text{C}$ );  $\text{Li}_{6,1}\text{H}_{0,9}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (1 М растворе уксусной кислоты, 20 дней,  $60^\circ\text{C}$ ). Методом термогравиметрии были установлены температурные диапазоны реакции дегидратации и формульный состав фаз. Методом рентгенофазового анализа (XRD) была подтверждена однофазность полученных образцов, которые имели кубическую модификацию Ia-3d. Методом ИК-спектроскопии были определены формы кислородно-водородных групп.

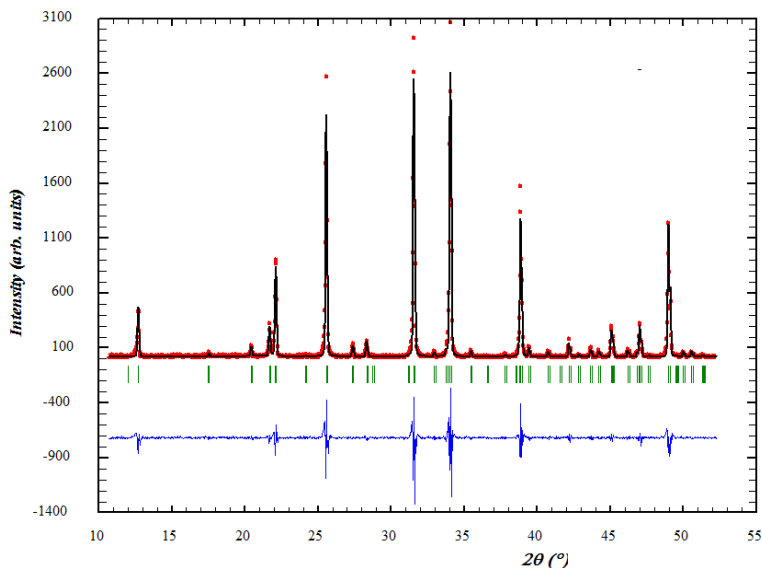
лами переноса протонов (вплоть до униполярного протонного переноса в среднетемпературном диапазоне), тогда как другие представители протонпроводящих керамических материалов при этих же условиях наряду с протонным демонстрируют значимый кислородионный транспорт. Наряду с преимуществами  $\text{CaZrO}_3$  можно отметить и недостаток, который заключается в применении высоких технологических температур (до 1800 °C) при использовании твердофазного метода синтеза. Поэтому поиск недорогой и эффективной технологии синтеза цирконатов рассматривается как актуальная задача.

В настоящей работе получены керамические образцы Sc- и In-допированного  $\text{CaZrO}_3$  путем применения новой технологии синтеза – глицин-глицерин-нитратного сжигания. Это позволило получить материалы, характеризующиеся хорошими керамическими (см. рисунок) и транспортными свойствами. Сопоставительный анализ полученных результатов с литературными данными показывает преимущество предложенной технологии по сравнению с существующими методами синтеза (стандартная керамическая технология, соосожжение, золь-гель и гидротермальный синтезы).



Морфология поверхности керамического образца состава  $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченного при 1550 °C в течение 5 ч

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-00104).*



Рентгенограмма состава  $\text{Zn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{SiO}_4$

## ПОЛУЧЕНИЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{CaZrO}_3$ С ПРЕВОСХОДНЫМИ КЕРАМИЧЕСКИМИ И ТРАНСПОРТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Касьянова А.В.<sup>(1,2)</sup>, Лягаева Ю.Г.<sup>(1)</sup>, Медведев Д.А.<sup>(1,2)</sup>, Демин А.К.<sup>(1)</sup>,  
Анимица И.Е.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Протонпроводящие керамические материалы уже более тридцати лет привлекают неугасающий интерес исследователей вследствие их необычных свойств, которые заключаются в возможности реализации высокого уровня протонной проводимости в сложнооксидных системах. Не смотря на то, что в настоящее время протонный перенос обнаружен во многих классах оксидных соединений, перовскитные системы ( $\text{ABO}_3$ , где  $A = \text{Ca, Sr, Ba}$ ;  $B = \text{Ce, Zr}$ ) все еще изучаются наиболее интенсивно. Среди них материалы на основе  $\text{CaZrO}_3$  характеризуются во влажных восстановительных и окислительных атмосферах очень высокими чис-

воды ( $p\text{H}_2\text{O}=10^{-2}$  атм), при температуре ниже 500 °С, начинает доминировать протонный транспорт.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ.*

**$\text{Zn}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{SiO}_4$  ( $\text{M}=\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ): СИНТЕЗ,  
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА**

*Иванова И.В., Онуфриева Т.А., Нохрин С.С.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Силикат цинка  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  со структурой виллемита является превосходной матрицей для люминофоров и пигментов, благодаря возможности замещения ионов цинка атомами переходных металлов. Нами разработаны технологии золь-гель и твердофазного методов синтеза  $\text{Zn}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{SiO}_4$  ( $\text{M}=\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ). Золь-гель медьзамещенного и никельзамещенного силиката цинка был приготовлен при смешении ТЭОС и растворов  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  с последующим отжигом. Размер частиц этих образцов не превысил 50 нм. Твердофазный синтез проведен по стандартной керамической технологии. Полученные образцы состояли из частиц микронных размеров. Методом РФА (метод Ритвелда) показано, что максимальная емкость катионного замещения определяется величиной  $x=0.15$  для обоих составов (см. рисунок). Температура плавления образцов из области твердого раствора меняется от 1512 ( $x=0$ ) до 1500 °С ( $x=0.15$ ).

На спектрах поглощения  $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$  наблюдаются четыре полосы: 300, 580, 750 и наиболее интенсивная - 1320 нм. Анализ полученных в работе спектров поглощения в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах показал, что для твердых растворов край полосы поглощения смещается в длинноволновую область относительно недопированного  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . Согласно расчету ширина запрещенной зоны в области твердых растворов  $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$  составляет 5.3 ( $x=0$ ), 3.55 ( $x=0.05$ ), 3.4 ( $x=0.1$ ), 3.3 ( $x=0.15$  и  $x=0.2$ ) эВ. Наличие интенсивной полосы поглощения в длинноволновой области предполагает необходимость исследования люминесценции в дальней ИК-области, что актуально для прикладных работ в области физиологии и медицины.

На данном этапе была определена емкость катионного замещения твердого раствора  $\text{Zn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{SiO}_4$ , при которой ( $x=0.15$ ). Аттестация состав была проведена с помощью РФА (метод Ритвелда).

но, анионное допирование является перспективным методом для оптимизации физико-химических свойств сложнооксидных материалов.

В ходе данной работы получены новые хлор-замещенные кислород-дефицитные перовскиты на основе ниобата бария-кальция. Полученные образцы были аттестованы методом рентгенофазового анализа. Методами термогравиметрии доказана способность исследуемых составов к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы. Исследованы температурные зависимости общей электропроводности в атмосфере сухого ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \cdot 10^{-5}$  атм) и влажного ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$  атм) воздуха.

*Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам.*

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### **La<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub>**

*Попова А.И., Обрубова А.В., Евсеев М.Е., Анимица И.Е.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В современном мире с развитием технологий все острее ощущается необходимость создания новых соединений и материалов на их основе с заданными свойствами. Важное место среди таких веществ занимают простые и сложные оксиды, в частности, они могут использоваться в качестве электролитов в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах.

Структура сложного оксида La<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> описана в ряде работ, но комплексного изучения его транспортных свойств ранее не проводилось. В связи с этим, целью данной работы является синтез, уточнение структуры и комплексная аттестация электрических свойств соединения La<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub>.

В настоящей работе фаза была получена методом твердофазного синтеза в температурном интервале 700–1200 °С с шагом в 100 °С из оксидов лантана и цинка, и карбоната бария. Полученный образец был аттестован методом РФА. Рентгенограмма была проиндексирована в тетрагональной сингонии с пространственной группой *I4/mcm*, определены параметры элементарной ячейки:  $a=6.9120$  Å,  $c=11.5818$  Å.

Проведены исследования температурных зависимостей общей электропроводности при варьировании термодинамических параметров внешней среды (Т,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $p_{\text{O}_2}$ ). В атмосфере с низким парциальным давлением паров воды ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-4}$  атм) фаза демонстрирует смешанный тип проводимости, а в атмосфере с высоким парциальным давлением паров

исследуемых составов к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60018.*

## **НОВЫЕ ХЛОР-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПЕРОВСКИТЫ НА ОСНОВЕ НИОБАТА БАРИЯ – КАЛЬЦИЯ: СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

*Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимецца И.Е.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одной из важных задач современного материаловедения является получение и изучение соединений, которые могут служить в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов. Такие соединения должны обладать относительно высокой проводимостью, быть стабильными в условиях высокой температуры, восстановительной и окислительной атмосферах. В последнее время актуальным является создание мембран среднетемпературных топливных элементов (200-500 °С), т.к. область средних температур является наиболее оптимальной с точки зрения энергетических затрат, а величина протонной проводимости в меньшей степени зависит от влажности окружающей среды. Для данного диапазона температур наиболее подходящими являются протонные электролиты на основе сложных оксидов.

Среди сложнооксидных соединений, проявляющих протонную проводимость, перспективными являются фазы со структурой перовскита или производной от неё. Классическим методом для модифицирования их структуры и физико-химических свойств является допирование катионной подрешетки атомами иного радиуса или валентности. Так, гетеровалентное допирование приводит к уменьшению числа вакансий кислорода, что обуславливает возможность стабилизации разупорядоченной структуры, и соответственно, рост значений электропроводности.

Однако, развитие метода анионного допирования может стать альтернативой для улучшения электротранспортных свойств кислород-дефицитных сложных оксидов. Известно, что введение второго подвижного аниона в кислородную подрешетку сложных оксидов с перовскитоподобной структурой приводит к активации данной подрешетки и увеличению подвижности как кислорода, так и протонов. Следова-



Вопросы электронной компенсации заряда, согласно уравнениям (1) и (2а), на данный момент остаются открытыми и требуют отдельного рассмотрения с привлечением физических методов исследования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (проект № 16-13-00053) и РФФИ (проект № 16-08-01139) с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества».*

## **ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ ГАЛОГЕН-ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТА БАРИЯ – КАЛЬЦИЯ**

*Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимича И.Е.*

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В последние годы активно исследуются высокотемпературные протонные проводники, имеющие перспективы использования в электрохимических приборах, таких, как газовые сенсоры или топливные элементы. Примером таких проводников с достаточно высокими значениями электропроводности могут служить соединения со структурой перовскита или производной от неё. Наличие в данных фазах вакансий кислорода обуславливает возможность взаимодействия с парами воды, что приводит к появлению протонной проводимости.

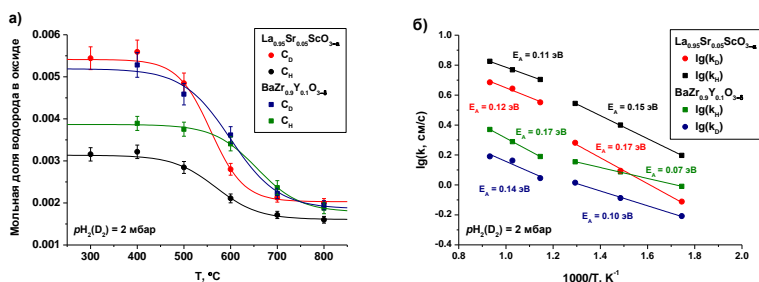
В настоящее время наиболее изученными ионными проводниками являются перовскитоподобные оксиды, такие как цераты и цирконаты щелочноземельных металлов, где некомплектность кислородной подрешетки задается введением акцепторного допанта. Существует другой тип протонных проводников – сложные оксиды с природной некомплектностью подрешетки кислорода (фазы со структурной разупорядоченностью). Одним из примеров протонных проводников данного типа является ниобат бария-кальция, характеризующийся кубической структурой двойного перовскита. В сухой атмосфере фаза проявляет преимущественно кислородно-ионную проводимость, а во влажной атмосфере при температуре ниже 500°C – протонную проводимость. Научный интерес представляет модифицирование данной матрицы с целью оптимизации его транспортных свойств.

В работе методом твердофазного синтеза получены галоген-замещенные сложные оксиды на основе  $\text{Ba}_2\text{CaNbO}_{5.5}[\text{VO}]_{0.5}$ . Проведена их рентгенографическая аттестация, выполнен анализ особенностей локальной структуры. Методами термогравиметрии доказана способность

устройств распределенной и водородной энергетики. При контакте с водородсодержащей газовой фазой протонпроводящие оксидные материалы растворяют водород (и/или воду), в результате чего в них появляется протонная проводимость. Использование протонных электролитов позволит повысить энергоэффективность электрохимических устройств.

Известно, что наиболее высокой протонной проводимостью обладают материалы со структурой перовскита, к которым относятся оксиды на основе  $\text{LaScO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ . В работе методом изотопного обмена водорода исследована кинетика обмена водорода с данными протонпроводящими оксидными материалами в температурном диапазоне 300–800 °С и давлении водорода  $p\text{H}_2(\text{D}_2) = 2\text{--}20$  мбар.

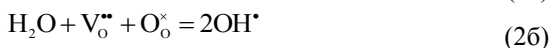
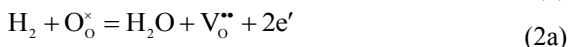
Рассчитаны концентрации изотопов водорода в оксидах  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\alpha}$  и  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , рисунок 1а, и коэффициенты обмена изотопов водорода с поверхностью исследуемых соединений, рисунок 1б. Обнаружены термодинамические и кинетические изотопные эффекты растворимости водорода (см. рисунок).



Температурные зависимости (а) мольной доли протия и дейтерия и (б) коэффициентов обмена водорода оксидов

$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\alpha}$  и  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Для оксида  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  установлено существование двух механизмов инкорпорирования протонов и дейтеронов: один процесс протекает при инкорпорировании "сухого" водорода  $\text{H}_2$  ( $\text{D}_2$ ), уравнение (1); второй – по "классическому" механизму инкорпорирования через стадию образования  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ), уравнения (2а) и (2б). В случае с  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\alpha}$  реализуется механизм, согласно уравнению (1).



нения, тем самым предотвращая его проникновение в функциональные материалы ТОТЭ. В настоящее время известны защитные покрытия на основе оксидов редкоземельных и 3d-металлов со структурой шпинели и перовскита.

В данной работе разработана методика нанесения электропроводящего оксидного защитного покрытия путем электроосаждения слоя La и 3d-металлов Mn, Co, Cu, Ni из неводных растворов с последующей термообработкой при 950-1100 °С в воздушной среде [1]. Выбор компонентов, способных защитить поверхность стали-интерконнектора, был основан на термодинамическом расчете в программе HSC Chemistry 9.

Исследование микроструктуры, сплошности и толщины получаемых покрытий было проведено методом растровой электронной микроскопии при помощи автоэмиссионного электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия). Толщина получаемого покрытия составляет 1-10 мкм.

Фазовый состав покрытий исследован методом рентгенофазового анализа.

Измерение удельного сопротивления образцов стали (с покрытием и без покрытия) проводили 4-зондовым методом с помощью цифрового мультиметра Agilent Keysight 34401A (Keysight Technologies, США). Показано, что наносимые покрытия обладают высокой электропроводностью и стабильностью.

1. Заявка на патент № 2016139988 Российская Федерация. Электрохимический способ нанесения электропроводящего оксидного защитного покрытия интерконнектора / Ананьев М.В., Еремин В.А., Солянкин А.А. и др. Дата приоритета 12.10.2016.

## **ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ВОДОРОДА В ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА**

*Фарленков А.С.<sup>(1,2)</sup>, Ананьев М.В.<sup>(1,2)</sup>, Поротникова Н.М.<sup>(1,2)</sup>,  
Тропин Е.С.<sup>(1,2)</sup>, Кузьмин А.В.<sup>(1,2)</sup>, Курумчин Э.Х.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Оксидные протонпроводящие электролиты являются перспективными функциональными материалами для электрохимических

Установлено, что при повышении температуры в фоновых растворах ток коррозии увеличивается в 1,5 – 3 раза на каждые 10 °С, наиболее высокие значения тока коррозии получены в фоновом растворе 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Все исследуемые композиции обладают высоким защитным действием в 1М растворах соляной и серной кислот при температурах 20, 30, 40, 50 и 60 °С. Наиболее эффективными из исследуемых композиций являются СолИнг ИК-4(А) и ИК-4(Б), защитный эффект для которых в исследуемом интервале температур составляет 77 – 86% для соляной кислоты и 80 – 98% для серной кислоты. Анализ рассчитанных наклонов катодного и анодного участков поляризационных кривых показал, что исследуемые ингибиторы коррозии относятся к ингибиторам смешанного типа с преимущественным торможением катодного процесса, что наиболее явно выражено при коррозии в 1М HCl.

### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЯХ-ИНТЕРКОННЕКТОРАХ ДЛЯ ТОТЭ**

*Солодянкин А.А.<sup>(1,2)</sup>, Ананьев М.В.<sup>(1,2)</sup>, Еремин В.А.<sup>(1,2)</sup>, Фарленков А.С.<sup>(1,2)</sup>,  
Ходимчук А.В.<sup>(1,2)</sup>, Яскельчик В.В.<sup>(3)</sup>, Черник А.А.<sup>(3)</sup>*

<sup>(1)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(3)</sup> Белорусский государственный технологический университет  
220006, г. Минск, ул. Свердлова, д. 13а

Высокохромистые жаропрочные стали используются для изготовления интерконнекторов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), разделяющих анодное и катодное пространство. В окислительных атмосферах при высоких температурах на поверхности интерконнектора образуется окалина. Из окалины испаряются оксиды и гидроксиды хрома, которые взаимодействуют с функциональными материалами ТОТЭ. За счет этого процесса, например, при длительной эксплуатации ТОТЭ происходит отравление катодных материалов хромом. Процессы взаимодействия функциональных материалов ТОТЭ с хромом приводят к снижению электрохимической активности катодов и деградации ТОТЭ в целом.

Увеличить срок службы ТОТЭ можно путем нанесения на поверхность стали-интерконнектора электропроводящего защитного покрытия. Компоненты покрытия связывают хром в менее летучие соеди-

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РЯДА ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

*Меньшиков И.А., Лукьянова Н.В., Шеин А.Б.*

Пермский государственный национальный

исследовательский университет

614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Применение ингибиторов коррозии для защиты промышленного оборудования от воздействия агрессивной среды является одним из самых распространенных методов. Одним из факторов, влияющих на кинетику протекания коррозионного процесса, является температура. При широком разнообразии ингибиторов кислотной коррозии далеко не все из них способны сохранять высокое защитное действие в условиях повышенных температур, что в свою очередь существенно ограничивает их применение. Так, например, при кислотной обработке нефтяных скважин применение ингибитора, который с легкостью тормозит коррозионный процесс при транспортировке кислоты, в условиях скважинных температур, которые могут достигать свыше 100°C, не сможет обеспечить должной защиты металлического оборудования, что приведет к существенным коррозионным, а затем и экономическим издержкам.

В работе представлены результаты исследования ряда композиций ингибиторов коррозии СолИнг (ИК-1, ИК-2, ИК-3, ИК-4(А), ИК-4(Б)) в условиях температур от 20 до 60 °C в 1М растворах HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> методом поляризационных кривых. Электрод для измерений был изготовлен из прута стали Ст3, площадь активной поверхности составляла 0,78 см<sup>2</sup>. Поляризационные кривые получали при помощи потенциостата/гальваностата фирмы Solartron в квазистационарном режиме при скорости развертки потенциала 10 мВ/мин из катодной области в анодную. Исследуемые композиции представляли собой смеси неперелых одноатомных спиртов с азотсодержащими соединениями различной структуры в системе органических растворителей. Концентрация ингибиторов коррозии составляла 0,1 г/л. Защитное действие исследуемых композиций оценивалось по снижению тока коррозии  $i_{cor}$ , который в свою очередь рассчитывался из полученных поляризационных кривых экстраполяцией тафелевых участков на потенциал коррозии. Расчёт защитного действия ( $Z_{эл/х}$ , %) производили по формуле:

$$Z_{эл/х} = \frac{i_{cor}^0 - i_{cor}}{i_{cor}^0} \times 100,$$

где  $i_{cor}^0$  и  $i_{cor}$  – ток коррозии (А/м<sup>2</sup>) в фоновом растворе и в присутствии ингибитора соответственно.

650 °С в течение 100 часов (см. рисунок). Мольное отношение Al:K в исходном электролите составляло 1,1.

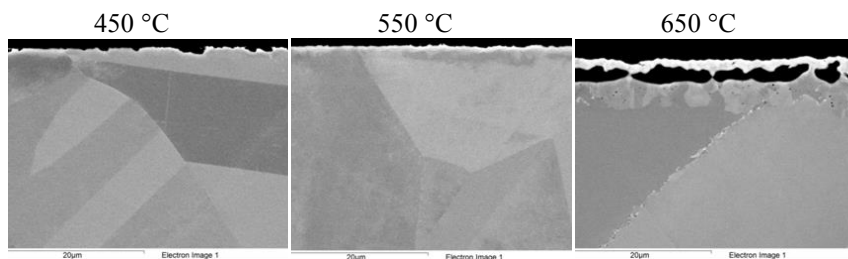
Экспериментально установленные величины скоростей коррозии имеют удовлетворительные значения вплоть до 650 °С (см. таблицу). Интегральная коррозионная стойкость сплава ХН65МВУ по сравнению с ХН63МБ выше во всем температурном диапазоне.

Скорость коррозии сплавов ХН63МБ и ХН65МВУ после 100 ч выдержки в KCl–AlCl<sub>3</sub>, мм/год

Температура выдержки, °С	ХН63МБ	ХН65МВУ
450	0,068±0,001	0,041±0,002
550	0,072±0,002	0,051±0,002
650	0,227±0,017	0,076±0,011

Металлографический анализ показал, что до 650 °С включительно у образцов после контакта с расплавом наблюдается сплошная коррозия. На всех образцах наблюдается обогащение поверхностного слоя никелем и молибденом. Таким образом, механизм коррозии исследуемых сплавов основан на окислении всей поверхности образцов компонентами солевого расплава.

После коррозионных тестов при 650 °С на поверхности образцов отмечено образование двухкомпонентного сплава из никеля и молибдена в результате полного вытравливания с поверхности более электроотрицательных компонентов сплава, прежде всего хрома и железа. Также после испытаний при 650 °С в поверхностном слое и объеме образцов наблюдается формирование вдоль границ зерен вторичных фаз, что может инициировать процессы межкристаллитной коррозии.



Микроструктура образцов сплава ХН63МБ после 100 ч выдержки в KCl–AlCl<sub>3</sub>

следующего состава:  $C (NaCl) = 50$  г/л,  $P (CO_2) = 0,02$  МПа, температура  $90^\circ C$ , скорость потока жидкости 1 м/с. Проводили исследование особенностей электрохимического поведения с помощью поляризационных измерений в 3% растворе NaCl. По результатам гравиметрических исследований получены следующие результаты:

Стали 26ХМФА и 32ХГ практически не отличаются друг от друга по коррозионному поведению. Они обладают почти одинаковым стационарным потенциалом в исследуемых средах, скорость коррозии по результатам автоклавных испытаний отличается на  $0,2$  г/см<sup>2</sup>\*час. Аналогично и в паре сталей 20Х3М и 15Х5М – скорость коррозии, определенная по результатам гравиметрии, отличается на  $0,2$  г/см<sup>2</sup>\*час, стационарный потенциал практически одинаков. В то же время, между этими двумя группами наблюдаются различия в скорости коррозии в 2 раза. Однако, согласно поляризационным измерениям, при увеличении содержания хрома ток коррозии равномерно уменьшается в ряду: 32ХГ, 26ХМФА, 20Х3М, 15Х5М. Это объясняется тем, что при длительной выдержке исследуемых сталей в коррозионной среде на скорость коррозии оказывает сильное влияние состав и структура продуктов коррозии. При поляризационных измерениях поверхность металла активна и измеряемый ток коррозии отражает коррозионное поведение, не осложненное присутствием на поверхности различных образований.

## **СРАВНЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВОВ ХН63МБ И ХН65МВУ В ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ РАСПЛАВАХ**

*Дедов К.В., Карпов В.В., Абрамов А.В., Жияяков А.Ю., Половов И.Б.,  
Ребрин О.И.*

Уральский федеральный университет  
620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Низкие температуры плавления и хорошо изученные физико-химические свойства бинарных смесей  $KCl-AlCl_3$  делают их перспективными средами для использования в качестве теплоносителя второго контура жидкосолевого ядерного реактора на быстрых нейтронах. Однако применение хлоралюминатных расплавов в подобных технологиях ограничено проблемами поиска подходящих коррозионностойких конструкционных материалов. В настоящей работе исследовано коррозионное поведение отечественных никелевых сплавов марок ХН63МБ и ХН65МВУ в расплавах на основе системы  $KCl-AlCl_3$ .

Эксперименты по оценке коррозионной стойкости в расплавленных хлоралюминатах проводили в интервале температур от 450 до

расплаве NaCl–KCl при условии инертной атмосферы, а предварительный длительный контакт с расплавом приводит к интенсификации коррозионных процессов и в водных растворах.

Таблица 1. Скорости коррозии сплава Hastelloy G-35 после 30 ч выдержки в солевых расплавах при 750 °С

Солевая система	NaCl–KCl (Ar)	NaCl–KCl (O <sub>2</sub> )	KCl–AlCl <sub>3</sub>
Скорость коррозии, мм/год	0,06±0,005	0,65±0,15	3,24±0,38

Таблица 2. Скорости коррозии сплава Hastelloy G-35 после испытаний согласно стандарту ASTM G-28

Состояние материала	поставка	после 200 ч контакта с расплавом KCl – AlCl <sub>3</sub>
Скорость коррозии, мм/год	0,06	0,19

## ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СТАЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА В УГЛЕКИСЛОТНЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СРЕДАХ

*Бирюков А.И., Батманова Т.В., Воробьева Д.А.*

Челябинский государственный университет

454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

В процессе эксплуатации нефтяных скважин насосно-компрессорные трубы подвергаются интенсивному коррозионному воздействию. При монтаже особое внимание уделяют внешним факторам, то есть воздействию коррозионно-агрессивных сред. К числу коррозионно-активных компонентов нефтяных скважин относится углекислый газ. Также факторами, ускоряющим коррозионное разрушение, являются достаточно высокое содержание солей, повышенное давление и температура. Присутствие углекислого газа ускоряет локальное повреждение металла, а также способствует образованию карбонатно-оксидных пленок на поверхности. Целью данной работы является изучение коррозионно-электрохимического поведения сталей с содержанием хрома от 1 до 5% в углекислотных средах. Это стали, применяемые для производства насосно-компрессорных труб: 26ХМФА (0,89% Cr), 32ХГ (1% Cr), 20Х3М (3% Cr), 15Х5М (4,75% Cr).

Определение скорости коррозии исследуемых сталей в углекислых средах проводили гравиметрическим методом в коррозионной среде



## КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НИКЕЛЕВОГО СУПЕРСПЛАВА HASTELLOY G-35 В РАЗЛИЧНЫХ АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

*Гибадуллина А.Ф., Дедов К.В., Абрамов А.В., Карпов В.В., Жиляков А.Ю.,  
Половов И.Б., Ребрин О.И.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Высоколегированные никелевые суперсплавы широко применяются в различных отраслях техники и технологий в контакте с агрессивными жидкими средами. Одним из типов подобных коррозионноактивных жидкостей являются высокотемпературные солевые расплавы. Расплавленные электролиты широко используются в технологиях получения и рафинирования цветных и редких металлов, в ядерной технике и системах аккумулирования солнечной энергии.

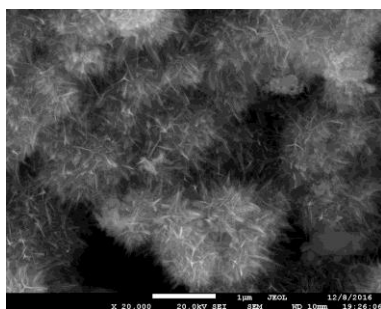
В настоящей работе представлено исследование поведения коррозионностойкого сплава на основе никеля Hastelloy G-35 (UNS N06035). Коррозионную стойкость материала изучали при 750 °С в расплаве NaCl–KCl в условиях инертной (Ar) и окислительной (воздух) газовых сред, в контакте с ионной жидкостью с повышенной окисляющей способностью KCl–AlCl<sub>3</sub> в инертной атмосфере (Ar), а также в кипящем растворе серной кислоты в присутствии сульфата железа (III). Время контакта с расплавленными солями составляло 30 ч, время выдержки в водных растворах – 120 ч.

Скорости коррозии образцов исследуемого материала в различных солевых средах приведены в таблицу 1. Наиболее низкая скорость коррозии наблюдается в расплаве NaCl–KCl в условиях инертной газовой среды, что позволяет заключить об удовлетворительной стойкости сплава в данных условиях. В случае присутствия в газовой среде кислорода скорость коррозии значительно увеличивается, коррозионная стойкость сплава в данных условиях неудовлетворительна. В солевом расплаве KCl–AlCl<sub>3</sub> скорость коррозии сплава при 750 °С также недопустимо высокая – в данной среде эксплуатация данного сплава возможна лишь при более низкой температуре.

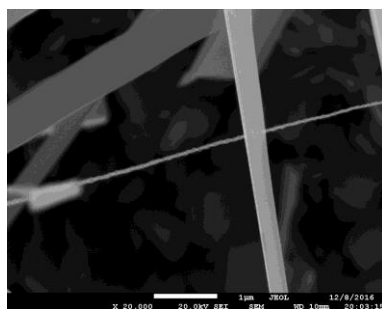
Учитывая тот факт, что в настоящее время не существует стандартного метода оценки коррозионной стойкости никелевых сплавов в расплавленных солях, представляло интерес сравнение полученных данных с результатами испытаний согласно стандарту ASTM G-28. Образцы сплава Hastelloy G-35 исследовали в состоянии поставки и после предварительной выдержки в KCl–AlCl<sub>3</sub> при 650 °С в течение 200 ч (см. таблицу 2). Видно, что скорость коррозии в кипящем растворе серной кислоты в присутствии сульфата железа (III) сравнима с разрушением в

ла при температуре 800 °С. Время синтеза варьировали от 10 до 120 минут с шагом 10 минут. Полученные образцы взвешивали и определяли прирост массы. Относительный прирост массы образцов увеличивался с течением времени синтеза и составил величину от 6% (10 мин) до 20% (120 мин). Наиболее интенсивный набор массы наблюдался на временных интервалах от 10 до 80 мин.

Для оценки формы полученных частиц получили изображения образцов при помощи сканирующего электронного микроскопа "JEOL" JSM – 7001F. Изображения образцов, полученных при различном времени приведены на рисунке.



а



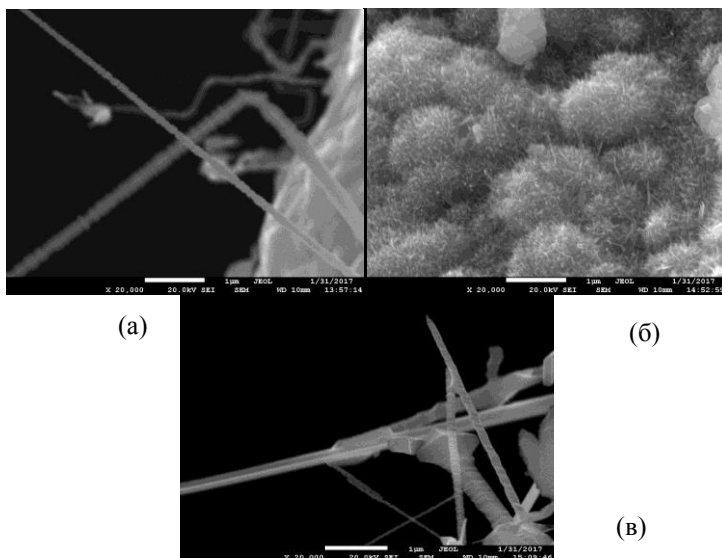
б

Электронно-микроскопические изображения карбида титана, полученного в течение различного времени:

а) 80 минут; б) 120 минут (увеличение  $\times 20\,000$ )

Материал, полученный при времени выдержки 80 мин (рисунок а) представляет собой наночастицы игольчатой формы, которые покрывают поверхность частиц титана. Длина нановискеров варьируется в пределах от 100 до 300 нм, а диаметр от 20 до 50 нм. Материал, полученный в течение 120 мин (рисунок б) состоит из игольчатых частиц значительно большего размера. Длина вискеров составляет около 20-30 мкм, а диаметр 400-500 нм. Полученные данные свидетельствуют о том, что в приведенных условиях синтеза на начальных этапах, происходит в основном образование и формирование частиц карбида титана, что приводит к получению нановискеров. При дальнейшей обработке, происходит интенсивный рост частиц с образованием игольчатых кристаллов, параметры которых превышают граничные значения размера наночастиц.

1. Вавилов Е.С. Получение нановискеров карбида титана  $\text{TiCx}$  // Тез. докл. науч. конф. «Органические и гибридные наноматериалы – 2015». Иваново, 2015. С. 89–91.



Электронно-микроскопические изображения нановискеров карбида титана, полученные при различном избыточном давлении: (а)  $P = 0,1$  атм.; (б)  $P = 0,3$  атм.; (в)  $P = 0,5$  атм.

1. Вавилов Е.С. Получение нановискеров карбида титана  $TiC_x$  // Тез. докл. науч. конф. «Органические и гибридные наноматериалы – 2015». Иваново, 2015. С. 89–91.

## ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ СИНТЕЗА НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ КАРБИДА ТИТАНА

*Шаймарданова Т.Х., Вавилов Е.С., Ковалёв И.Н.*

Челябинский государственный университет  
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Интерес к карбиду титана, находящемуся в наносостоянии связан с перспективами его применения: модифицирование сплавов различного состава и назначения, защита металлов путём покрытия нанопорошка  $TiC$  на поверхность. Наночастицы карбида титана могут иметь различную, например, игольчатую (вискерную) форму. Для получения нановискеров карбида титана использовали установку, представленную в работе [1]. В реакционную зону установки помещали навеску порошка титановой губки. Над порошком продували смесь аргона и паров толуо-

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ В РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ НА ФОРМУ И РАЗМЕР НАНОЧАСТИЦ КАРБИДА ТИТАНА

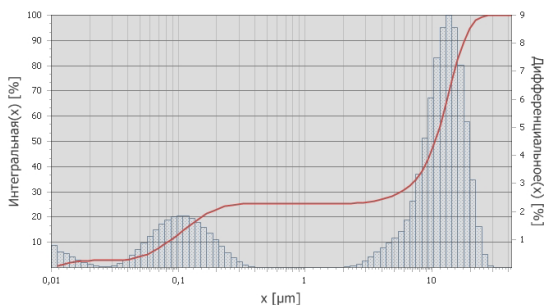
*Вавилов Е.С., Ковалёв И.Н., Толчев А.В.*

Челябинский государственный университет

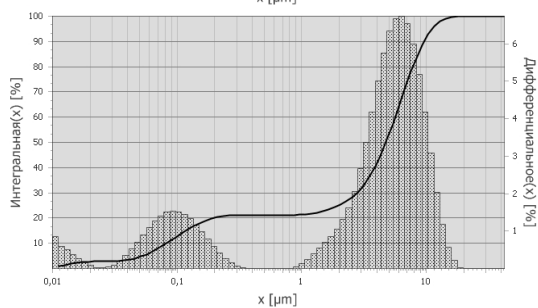
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

На данный момент существует большое количество методов получения карбида титана с различной формой частиц и составом. Но многие из них имеют свои недостатки в виде сложного аппаратного оформления, высоких температур синтеза, сложности контроля роста, формы и размера. В данной работе представлен новый метод получения карбида титана в нановискерной форме, который позволяет контролировать размер получаемых частиц при помощи варьирования избыточного давления инертного газа в реакционном объеме. Синтез проводили в установке, представленной в работе [1], в среде аргона при температуре 800 °С, в течение 40 минут. При получении представленных образцов избыточное давление в реакционной системе изменяли от 0,1 до 0,5 атм. Исследование морфологии и размера получаемых материалов проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа "JEOL" JSM – 7001F. Фазовый состав определяли методами рентгенофазового анализа. Микроснимки наиболее характерных образцов приведены на рисунке.

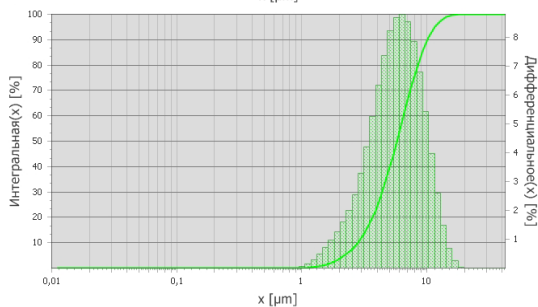
Анализ полученных изображений показывает, что морфология и размеры частиц карбида титана зависят от величины избыточного давления в реакционной зоне. При  $P = 0,1$  атм образуется небольшое число частиц рифленой поверхностью диаметром около 50 нм и длиной до 15 мкм. Частицы, образовавшиеся при  $P = 0,3$  атм принципиально отличаются от остальных в первую очередь размерами: их длина около 500 нм, диаметр до 100 нм. При избыточном давлении 0,5 атм получены частицы как с гладкой так и с рифленой поверхностью длиной до 8 мкм и толщиной около 300 нм.



а



б



в

Гранулометрический состав порошка фторида неодима, полученный при мольном соотношении  $\text{Nd}^{3+}:\text{F}=1:3,3$ :

а – в суспензии после осаждения; б – после сушки;

в – после сушки и обработки ультразвуком в течение 5 с

В ходе исследования изучено влияние концентраций и молярного отношения исходных реагентов, температуры и времени процесса на гидродинамический диаметр полученных частиц; найдены условия синтеза стабильных золей наночастиц дибутилдитиофосфатов меди.

На основании проведенного исследования определены условия синтеза стабильных гидрозолей дибутилдитиофосфата меди: концентрация меди –  $(1-2) \cdot 10^{-3}$  М, молярное отношение  $\text{Cu}^{2+} / \text{ДБДФ}^- = 0,25-0,40$ , температура 40-50 °С, время синтеза 10-15 мин.

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ ОСАДКА ФТОРИДА НЕОДИМА**

*Харина Е.А., Касимова Р.Е., Машковцев М.А., Щетинский А.В.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Основной способ получения фторидов РЗМ, которые используют в качестве сырья для получения РЗМ металлотермическим восстановлением, является осаждение из водных растворов осадителями, содержащими фтор-ион.

В работе изучено влияние мольного соотношения ионов фтора и неодима, а также температуры процесса осаждения на размер частиц фторида неодима. Фторид неодима получали путем одновременной подачи растворов хлорида неодима и плавиковой кислоты в общий реакционный объем.

Результаты исследований показали, что средний размер частиц фторида неодима на уровне 10 мкм получатся при мольном соотношении ионов неодима и фтор-ионов 1:3,3 (см. рисунок), в то время как частицы фторида неодима, полученные классическим методом «прямого» осаждения, имеют средний размер частиц на уровне 1 мкм. Повышение температуры до 60 °С не оказывает существенного влияния на размер частиц. Таким образом, поддержание постоянного мольного соотношения ионов осадителя и осаждаемого компонента является эффективным способом регулирования размера частиц фторидов РЗЭ.

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИБУТИЛДИТИОФОСФАТА МЕДИ

Сайкова Д.И., Чистяков Д.И., Сайкова С.В.

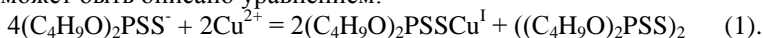
Сибирский федеральный университет

660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79

В данной работе исследован процесс синтеза наночастиц дибутилдитиофосфата меди из водных растворов сульфата меди и дибутилдитиофосфата натрия, который широко используется как собиратель при флотации сульфидных минералов.

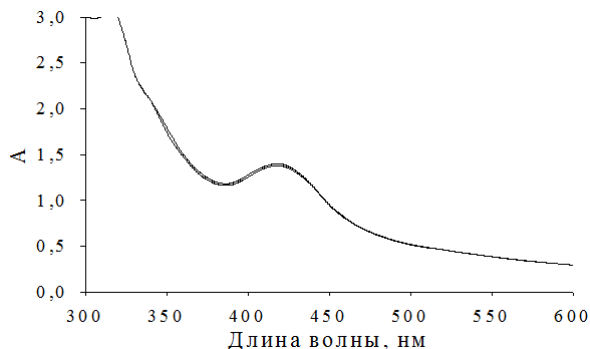
Наночастицы дибутилдитиофата меди могут образовываться в процессе флотации сульфидов меди как в объеме раствора, так и на поверхности твёрдого, поскольку в ходе измельчения сульфидные минералы поверхностно окисляются, и ионы меди переходят в раствор.

Частицы получали взаимодействием водных растворов  $\text{CuSO}_4$  ( $C = 2 \cdot 10^{-3}$  М) и дибутилдитиофосфата натрия ( $C = 1 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$  М), которое может быть описано уравнением:



В ходе реакции происходит окисление дибутилдитиофосфата с образованием  $((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PSS})_2$ , при этом  $\text{Cu}^{2+}$  восстанавливается до  $\text{Cu(I)}$ . Продукты реакции, как показано в работе, могут быть разделены с использованием селективного растворителя - гептана.

Полученные наночастицы  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PSSCu}^I$  представляют собой золь жёлтого цвета, стабильный при концентрации дибутилдитиофосфата натрия  $5 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$  М. Оптический спектр поглощения полученного золя имеет максимум при длине волны 420 нм (см. рисунок), что, согласно литературным данным, характерно для дибутилдитиофосфата меди.



Вид оптического спектра поглощения золя дибутилдитиофосфата меди

лях или твёрдым соединениям. В литературе практически отсутствуют результаты, касающиеся получения и исследования наночастиц диалкилдитиофосфатов свинца, а именно высокодисперсные частицы играют важную роль при флотации.

Таким образом, целями данной работы является разработка методики синтеза наноразмерных частиц дибутилдитиофосфата свинца; получение гидрозолей частиц свинца простым взаимодействием исходных растворов дибутилдитиофосфата натрия и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; изучение полученных наночастиц (нч) методами оптической спектроскопии, РФЭС и динамического рассеяния света (DLS).

Частицы получали простым сливанием равных объемов водных растворов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (2 ммоль/л) и дибутилдитиофосфата натрия ( $\text{RSNa}$ , 1 – 8 ммоль/л). Формировался золь белого цвета, стабильный при использованных концентрациях исходных реагентов. Реакция протекает в соответствии с уравнением:



В оптическом спектре полученных золь наблюдается максимум поглощения при длине волны 320 нм, что, в соответствии с литературными данными, доказывает образование дибутилдитиофосфата свинца.

Установлено, что наиболее стабильными являются дисперсии, полученные при двухкратном избытке ксантогенат-ионов над стехиометрией процесса (1). При увеличении времени синтеза наблюдалось уменьшение интенсивности светопоглощения, что говорит о снижении выхода частиц. При этом происходило увеличение гидродинамического диаметра нч, а количество рассеивающих центров, напротив, сокращалось, что можно объяснить агрегацией частиц.

В ходе исследования изучено влияние различных факторов (концентраций и молярного отношения исходных реагентов, температуры и времени синтеза и т.д.) на выход частиц и их гидродинамический диаметр, и найдены оптимальные условия процесса: концентрации  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  – 2 ммоль/л и ДБДТФ 8 ммоль/л, время синтеза 15 мин, температура 25 °С.



Целью данной работы является выяснение возможности получения стабильных гидридов на основе соединений  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 1$ ) и исследование структуры и свойств полученных материалов.

Образцы были синтезированы методом твердофазного синтеза при температуре 1173 К. Гидрирование проводилось на установке Сивертса при температуре 633 К и давлении 15 МПа в течение 7 часов.

В работе установлено, что соединения  $2\text{H-NbSe}_2$  и  $4\text{H-NbSe}_2$  образуют однофазные гидриды с увеличением объема элементарной ячейки на 3% и 1.6%, соответственно. Гидрирование замещенных соединений  $4\text{H-Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Se}_2$  и  $4\text{H-Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Se}_2$  не приводит к изменению структурного типа и сопровождается увеличением объема элементарной ячейки на  $\Delta V \approx 3.3\%$  и 3.1%, соответственно. Все изученные образцы обладают переходом в сверхпроводящее состояние при низких температурах, которое подавляется при гидрировании. После гидрирования происходит смена типа проводимости с металлического на активационный. С помощью температурной терморентгенографии показано, что в соединении  $2\text{H-NbSe}_2$  процесс гидрирование/дегидрирования является обратимым, в отличие от  $4\text{H-Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{Se}_2$ .

*Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 16-32-00278 мол\_а и программы УрО РАН № 15-17-2-22.*

## **СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИБУТИЛДИТИОФОСФАТА СВИНЦА**

*Чистяков Д.И., Сайкова Д.И., Сайкова С.В.*

Сибирский федеральный университет  
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79

Как известно, при флотации сульфидных минералов в качестве эффективных собирателей применяют ксантогенаты и диалкилдитиофосфаты (аэрофлоты) щелочных металлов. Их использование позволяет повысить извлечение мелкодисперсных частиц сульфидов, содержащих цветные и благородные металлы. Кроме того, дитиофосфаты проявляют селективные свойства при отделении сульфидов цветных металлов от сульфидов железа. Собиратели не только образуют соединения с металлами непосредственно на поверхности минералов, взаимодействие может происходить и в растворе, поскольку в ходе измельчения минералы поверхностно окисляются, а ионы металла переходят в раствор. В то же время, диалкилдитиофосфаты металлов, в частности свинца, исследованы в недостаточной степени, а имеющиеся данные в основном относятся к продуктам, полученным в неводных растворите-

цид железа в щелочном электролите относится к материалам со средним перенапряжением выделения водорода. Модификация поверхности  $\text{FeSi}_2$  анодным травлением снижает перенапряжение выделения водорода на  $\sim 0,02$  В; модификация химическим травлением – на  $\sim 0,05$  В, наводороживание – на  $\sim 0,04$  В (при  $i = \text{const}$ ). Последнее приводит к ускорению р.в.в. соответственно в 1,4; 2,0 и 1,7 раза (при  $E = \text{const}$ ).

Спектры импеданса немодифицированного  $\text{FeSi}_2$  в растворе 1,0 М NaOH во всем исследованном диапазоне потенциалов состоят из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей и удовлетворительно описываются эквивалентной электрической схемой для двухстадийного процесса, осложненного адсорбцией интермедиата на поверхности электрода ( $\text{H}_{\text{адс}}$ ); из графиков импеданса следует, что лимитирующей стадией р.в.в. является стадия переноса заряда. Модификация рабочей поверхности  $\text{FeSi}_2$  оказывает слабое влияние на вид спектров импеданса, но снижает величину  $|Z|$  в соответствии с  $E_{\text{лгг}}$ -кривыми.

Измерение дифференциальной емкости и анализ элементного состава поверхностного слоя  $\text{FeSi}_2$  показывают, что заметное увеличение скорости р.в.в. на силициде в результате модификации связано с увеличением истинной площади поверхности электрода и изменением состава поверхностного слоя (обогащение металлическим компонентом и продуктами его окисления).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-96000).*

## **ГИДРИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$ : ВЛИЯНИЕ ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА**

*Абрамова Е.А.<sup>(1)</sup>, Пешкова Е.Е.<sup>(1)</sup>, Широкалова Е.М.<sup>(1)</sup>, Терентьев П.Б.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт физики металлов УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 18

Дихалькогениды переходных металлов, (соединения типа  $\text{MX}_2$ , где  $X = \text{S, Se, Te}$ ;  $M = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}$ ) обладают большим набором полиморфных форм, отличающихся координацией атомов в слоях (октаэдрической или тригонально-призматической) и разным чередованием слоев с той или другой координацией. Соединения  $\text{MX}_2$  ( $M = \text{Nb, Ta}$ ) в зависимости от температуры синтеза могут быть получены в модификациях 2Н и 4Н, отличающиеся числом слоев в элементарной ячейке.

На дифрактограммах полученных при разных температурах (520, 580, 600, 680,) не было обнаружено линий кристаллического глинозема, что доказывает получение аморфного глинозема в этих температурах.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИСИЛИЦИДА ЖЕЛЕЗА В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

*Кузьминых М.М., Циреньщикова К.А., Пантелеева В.В., Шеин А.Б.*

Пермский государственный национальный  
исследовательский университет  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

В настоящее время интенсивно развиваются научные направления, связанные с созданием материалов с четко выраженной функционализацией. Приоритетным становится создание материалов с регулируемыми свойствами, разработка технологий их получения и расширение границ применения ранее известных материалов модификацией их свойств. Перспективными в этом отношении материалами являются силициды переходных металлов – обширный класс соединений, которые благодаря технически важным свойствам (жаро-, износо- и коррозионной стойкости, повышенной тепло- и электропроводности) и ряду других функциональных характеристик находят широкое применение в металлургии, полупроводниковой технике, энергетике. Специфика данных соединений (содержание в их составе элементов с существенно различающимися химическими и электрохимическими свойствами, изменение доминирующей роли компонентов в зависимости от природы металла и концентрации кремния, pH и состава среды) открывает широкие возможности для целенаправленной модификации их свойств путем воздействия на составляющие сплавов и разработки на их основе новых материалов.

Цель настоящей работы – исследование электрохимической активности дисилицида железа ( $\text{FeSi}_2$ ) в реакции выделения водорода (р.в.в.) в щелочном электролите, установление влияния различных способов модификации поверхностного слоя  $\text{FeSi}_2$  на скорость р.в.в.

Катодные поляризационные кривые  $\text{FeSi}_2$  (без обработки, наводороженного при  $i = 30 \text{ мА/см}^2$ , модифицированного анодным травлением в 1,0 М NaOH и химическим травлением в 5,0 М NaOH при 70 °С) в растворе 1,0 М NaOH имеют однотипный вид и характеризуются наличием хорошо выраженного тафелевского участка с наклоном, равным  $\sim 0,14 \text{ В}$ . Перенапряжение выделения водорода на  $\text{FeSi}_2$  с обработкой поверхности и без обработки составляет (0,72 – 0,76) В; следовательно, дисили-

ленности следует ориентировать на привлечение в производство низкокачественных алюминиевых руд. Алунитовые руды являются комплексным сырьем содержащее кроме алюминия калий, натрий, железо, серу и др. В Загликской руде содержится свыше 50% алунитового минералла, который представлен в виде основной сернокислотной соли калия и натрия, вкрапленной в кремниевую породу.

На протяжении 30 лет в республике производство глинозема осуществлялось восстановительно - щелочным способом. Но этот способ создал экологические и экономические проблемы. В следствии этого с 1990 года завод прекратил свою работу.

Природный алунит почти не растворяется в аммиачных и сернокислотных растворах, а обожженный (дегидратированный) хорошо выщелачивается ими. На этом свойстве основаны способы переработки его на глинозем и другие ценные продукты.

Было изучено термическое поведение. Загликского алунита в воздушной среде в интервале температур от 20 до 900 °С и со скоростью нагрева 10°С/мин.

Термограмма была снята на дериватографе STA-448 F3 JUPITER фирма NETZCH (Германия).

В результате термографического исследования на кривых ДТА было зафиксированно три эндо- и один экзоэффект.

Первый эндоэффект находящийся в интервале температур 150-200 °С можно отнести к удалению воды из состава алунита.

Второй эндоэффект полученный при 480-580 °С можно отнести к дегидротации алунита. Третий эндоэффект полученный при 730-820 °С можно отнести к десульфатизации безводных квасцев. Единственный и маленький экзоэффект полученный в интервале 700-740 °С можно отнести к уплотнению аморфного глинозема с полученного после дегидротации алунита.

На кривых ТГ до 480 °С потеря веса составила ~ 0,95%, в интервале температуре 480-590 °С - 7,79% и от 590 – 850 °С на 14,71%. Весь процесс потеря веса составила ~24,24%.

Также были проведены рентгенофазовые анализы продуктов обжига полученных при разных температурах. Дифрактограммы были сняты на аппарате марки ДРОН-3М LMA-10 Hitachi S3400N Axioskop-40A Leica-Ez4D. Опыты показали, что до 500 °С в составе алунита существенного изменения не происходит. Дифрактограмма образца, полученная при 520 °С показала, что алунит полностью дегитратируется, образуя безводные квасцы.

обогащения медной руды при использовании смеси бутиловый ксантогенат калия – АФИ-4:  $\varepsilon_{\text{Me}} = f(v_{\text{возд.}}, \text{ л/ч})$   $y = -1,61 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,44x - 1,84$   $R=0,99$ ;  $\varepsilon_{\text{Me}} = f(v_{\text{вращ.}})$   $y = -5,07 \cdot 10x^2 + 35,67x - 593,53$   $R=0,99$ ;  $\varepsilon_{\text{Me}} = f(m_{\text{изв.}})$   $y = 2 \cdot 10^{-6}x^2 + 2 \cdot 10^{-4}x + 16,06$   $R=0,99$ ;  $\varepsilon_{\text{Me}} = f(C_{\text{флот-т}})$   $y = -1,18 \cdot 10^{-2}x^2 + 2,15x - 52,45$   $R=0,99$ .

Из данных по коэффициентам корреляции (R) видно, что частные зависимости химико-технологических параметров обогащения от варьируемых факторов могут быть использованы для моделирования процесса обогащения медной руды. Определены оптимальные параметры флотационного обогащения медной руды скорость подачи воздуха 40 л/ч, частота вращения импеллера 35 Гц, расход извести 3000 г/т, расход смеси собирателей 100 г/т. Как показали результаты многофакторного эксперимента эффективность флотационного обогащения при оптимальной концентрации собирателя (смеси АФИ-4 – бутиловый ксантогенат калия (1:1)) (50 г/т + 50 г/т) зависит от pH среды и количества удерживаемого пульпой кислорода (скорость подачи воздуха 10, 20, 40, 60, 70 л/ч). Поэтому далее был проведен флотационный анализ процесса обогащения медной руды при указанных выше условиях [1].

По результатам проведенного анализа установлено наличие в пробе руды трех фракций труднофлотируемых, среднефлотируемых, легкофлотируемых. Показано, что различие в обогатимости определяется составом фракции, протеканием окислительно-восстановительных процессов в щелочной и сильнощелочной областях pH. Таким образом, оптимальным реагентным режимом обогащения сульфидной медной руды, обеспечивающим высокие показатели извлечения меди в концентрат, является расход извести 3000 г/т, расход смеси собирателей (АФИ-4 и бутилового ксантогената калия) 100 г/т.

1. Тихонов О.Н. Теория сепарационных процессов. СПб. : С.-ПбГТИ, 2003. 99 с.

## **ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛУНИТА**

*Гамидов Р.Г., Талиблы И.А., Халилова М.И., Салимова С.Р.*

Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана  
1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113

Загликское месторождение в Республике Азербайджан является одним из самых богатых месторождений алунитовой породы. В связи с развитием алюминиевой промышленности запасы бокситов в природе исчерпываются. Поэтому дальнейшее развитие алюминиевой промыш-

Поэтому при низких значениях количества молей кислорода удерживаемого пульпой наиболее полно протекают реакции окисления серы минералов меди до тиосульфат-ионов, с образованием комплексных соединений [1], константа равновесия процесса замещения тиосульфат иона на дибутилдитиофосфат при  $\text{pH}=10,7$  выше. При возрастании окислительно-восстановительного потенциала пульпы продуктами окисления серы при высоких  $\text{pH}$  среды являются сульфат ионы, что приводит к образованию малорастворимых дибутилдитиофосфатов и олеатов меди в объеме раствора, снижая гидрофобность поверхности, а, следовательно, качество концентрата [2]. Таким образом, установлены оптимальные условия осуществления флотационного обогащения медно-свинцовой руды, преобладающее влияние количества удерживаемого пульпой кислорода на качество коллективного концентрата.

1. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Хачатрян Л.С. и др. Флотация порфириновых медно-молибденовых руд с использованием различных собирателей и вспенивателей // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2007. № 7. С. 321–329.

2. Польшкин С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов. М. : Недра, 1987. 428 с.

## **РАЗРАБОТКА РЕАГЕНТНОГО РЕЖИМА ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНОЙ РУДЫ**

*Уали А.С., Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Ескермес И.А.*

Карагандинский государственный университет  
100028, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28

Известно, что производственная логистика базируется на принципах обеспечения ритмичной согласованной работы всех звеньев производства по единому графику и равномерного выпуска продукции, и создании условий максимальной непрерывности процессов производства, причем общим критерием оптимизации является минимум затрат производственных ресурсов. Поэтому целью работы является разработка оптимальных реагентного и гидродинамического режимов для обогащения медной руды (сульфидной).

В работе проведены исследования влияния расхода воздуха, скорости вращения импеллера, расхода регулятора среды, смеси собирателей (бутиловый ксантогенат калия, диизобутилдитиофосфат натрия (АФИ4)) на степень обогащения медной руды. Получены частные зависимости степени извлечения меди ( $\epsilon_{\text{Me}}$ ) от каждого фактора для процесса

практически полностью остается в фазе экстрагента. Для отмывки от Ti и U необходимо подобрать иной реагент или проводить разделение на последующих стадиях.

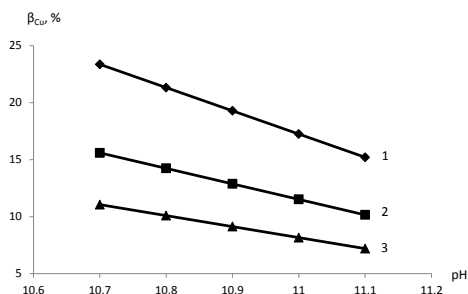
## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ МЕДНО-СВИНЦОВОЙ РУДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕСИ ОКСИГИДРИЛЬНЫХ И СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ

*Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Сабыр А.К.*

Карагандинский государственный университет

100028, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28

Проведенный анализ методов подготовки и переработки минерального сырья показал наличие разрозненности сведений о влиянии природы флотореагентов, гидродинамических условий на химико-технологические параметры обогащения, а также отсутствие критерия оценки флотационной способности реагентов. Поэтому целью работы является определение условий обеспечивающих высокое качество концентрата. Показано, что для величины выхода концентрата оптимальным является минимум функции  $\gamma=f(X)$ ,  $(X- n(O_2), \tau, pH, C_{\text{флот.}})$   $1,14 \cdot 10^{-2}$  моль, 10 мин, 11,20 ед. pH, концентрация смеси олеат натрия - дибутилдитиофосфат натрия равна 2 мг/л. Для содержания металла в коллективном концентрате оптимальным является максимум функции  $\beta=f(X)$ ,  $(X- n(O_2), \tau, pH, C_{\text{флот.-т.}})$  в случае  $\beta_{Cu} = f(X)$ ,  $(X- n(O_2), \tau, pH, C_{\text{флот.}})$ :  $5,74 \cdot 10^{-3}$  моль; 8,57 мин; 10,96 ед. pH; 2 мг/л. Для выявления степени влияния факторов на химико-технологические параметры обогащения была получена зависимость  $\beta_{Cu}=f(X)$ ,  $(X- n(O_2), pH)$  (см. рисунок).



Функция качества коллективного концентрата для ионов меди от pH

пульпы: 1 -  $E_{Ox/Red}(n) = 414,82$  мВ; 2-  $E_{Ox/Red}(n) = 415,30$  мВ;

3-  $E_{Ox/Red}(n) = 415,59$  мВ

ТВЭКС непосредственно перед реэкстракцией. В качестве промывного агента для ТВЭКС различных промышленных марок используют растворы серной и соляной кислот. В настоящей работе промывку насыщенного ТВЭКС осуществляли смесью щавелевой кислоты и перекиси водорода.

Экстрагент насыщали в динамическом режиме, фильтруя через загруженный в колонку слой ТВЭКС с Ди2ЭГФК, модельный сернокислый раствор состава, мг/дм<sup>3</sup>: Fe – 1431,47; Ti – 1,85; Zr – 0,046; Sc – 0,66; Al – 1994,97; Th – 1,68; U – 0,91. Концентрация серной кислоты в исходном растворе – 5 г/дм<sup>3</sup>. Удельная нагрузка на колонку равна 5 объемам раствора через 1 объем ТВЭКС за 1 час. Динамическая емкость ТВЭКС составила, мг/см<sup>3</sup>: Fe – 3,57; Ti – 0,93; Zr – 0,071; Sc – 0,89; Al – 1,78; Th – 0,31; U – 0,29.

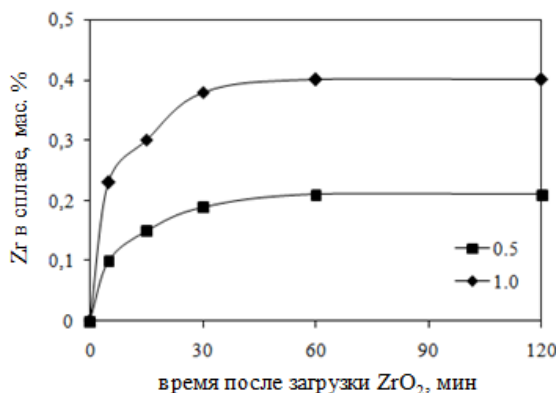
Отмывку скандия от примесей вели в статическом режиме, приводя в контакт при постоянном перемешивании в течение 24 часов 2 см<sup>3</sup> насыщенного ТВЭКС с аликвотой промывного раствора при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:5. Содержание перекиси водорода в промывном растворе составило 3 %, концентрацию щавелевой кислоты варьировали в диапазоне от 0 до 110 г/дм<sup>3</sup>. По окончании эксперимента фазы разделяли, реэкстракты направляли на количественный анализ, определяли степень извлечения элементов на стадии отмывки (см. таблицу). Для сравнения провели отмывку раствором щавелевой кислоты (110 г/дм<sup>3</sup>) без добавления перекиси водорода. Степень извлечения элементов при этом составила, %: Fe – 45,31; Ti – 3,24; Zr – 17,03; Th – 55,46; Al – 53,26; Sc – 0,06; U – 1,21.

Степень извлечения элементов

Концентрация C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> в промывном растворе, г/дм <sup>3</sup>	Степень извлечения, %						
	Al	Sc	Fe	Zr	Th	U	Ti
0	0,84	0,10	0,55	1,9	1,68	9,50	0,1
5	35,2	0,07	3,88	1,93	5,3	1,28	0,1
10	52,9	0,08	16,7	2,44	7,3	0,45	0,1
25	77,2	0,11	49,8	1,59	16,7	2,71	0,2
50	71,1	0,09	55,4	6,09	47,1	4,28	0,1
75	77,9	0,05	61,8	9,36	80,3	8,36	0,2
100	71,7	0,07	62,6	10,8	98,7	10,6	0,2
105	74,0	0,06	57,8	19,6	99,0	10,6	0,2
110	78,9	0,11	62,3	53,8	99,6	9,10	0,2

Использование раствора состава 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (110 г/дм<sup>3</sup>) эффективно для отмывки скандия от Al, Fe, Zr, Th. Скандий при этом





Изменение концентрации Zr в сплаве по данным химического анализа после введения 0.5 (■) и 1.0 (◆) мас. %  $ZrO_2$  в расплав  $KF-AlF_3$  при 750 °С в условиях естественной конвекции

1. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М. : МИСиС, 2002. 375 с.
2. Чумарев В.М., Мансурова А.Н., Гуляева Р.И. и др. // *Металлы*. 2015. Т. 5. С. 52–59.
3. Yan H., Yang J., Li W. // *Met. & Mat. Trans. B*. 2011. V. 42. P. 1065–1070.

## ОТМЫВКА СКАНДИЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ФАЗЫ НАСЫЩЕННОГО ТВЭКС

*Свирский И.А., Титова С.М., Смирнов А.Л., Рычков В.Н.,  
Корепанова Д.А.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Экстракция на ТВЭКС является одним из эффективных методов извлечения скандия из сложных многокомпонентных растворов. Максимальной емкостью по скандию обладают ТВЭКС, содержащие в качестве экстрагента Ди2ЭГФК. Однако, совместно со скандием в органическую фазу из раствора извлекаются и примесные элементы, способные загрязнить скандиевый концентрат, получаемый на следующих стадиях переработки сырья.

Одним из способов повышения качества концентрата скандия является введение стадии отмывки от примесей фазы насыщенного

## ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ Al–Zr В РАСПЛАВАХ KF–NaF–AlF<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>

Филатов А.А.<sup>(1,2)</sup>, Молчанова Н.Г.<sup>(2)</sup>, Першин П.С.<sup>(2)</sup>, Суздальцев А.В.<sup>(2)</sup>,  
Зайков Ю.П.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Сплавы и лигатуры Al–Zr все больше находят применение в аэрокосмической отрасли, авиастроении, электротехнике, а также при производстве многофункциональных алюминиевых сплавов с титаном, кремнием, скандием и другими металлами. Кроме способности измельчать зерно, цирконий, в значительной мере может оказывать влияние на температуру рекристаллизации алюминиевых сплавов [1].

В настоящее время сплавы и лигатуры Al–Zr получают алюмотермическим восстановлением фторидных солей циркония под слоем солевого флюса [1]. Энергоэффективным представляется использование в качестве источника циркония его оксида [2].

Целью данной работы являлось определение влияния состава расплавов KF–NaF–AlF<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> и параметров алюмотермического синтеза на извлечение циркония из его оксида в алюминий. Для синтеза выбраны солевые системы KF–NaF–AlF<sub>3</sub>, являющиеся хорошими растворителями продукта алюмотермической реакции Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3] в диапазоне исследуемых температур (725–800 °C).

Показано, что восстановление ZrO<sub>2</sub> алюминием протекает менее чем за 60 мин (пример на рисунке) с извлечением от 56 до 94 % в зависимости от состава расплава и параметров синтеза. Повышению извлечения способствуют:

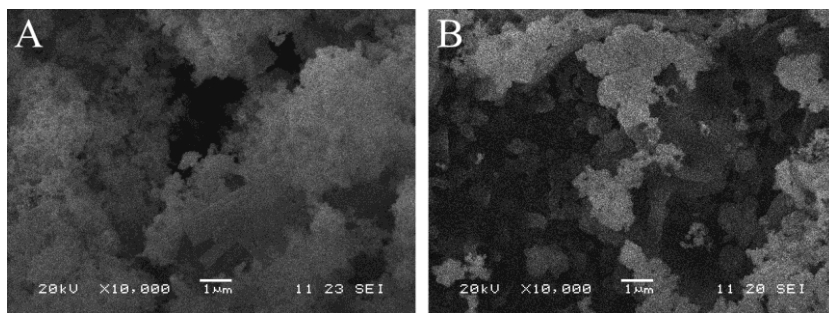
- механическое перемешивание алюминия;
- повышение температуры;
- уменьшение доли NaF в расплаве при сохранении мольного отношения  $([KF]+[NaF])/[AlF_3]$ ;
- электролиз расплава KF–NaF–AlF<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>.

Полученные результаты указывают на то, что основным фактором, определяющим извлечение циркония из его оксида в алюминий, является отвод циркония вглубь алюминия.

Для проведения экспериментов по вторичному восстановлению тантала в форме порошка, была спроектирована, изготовлена и собрана герметичная электрохимическая ячейка. На основе литературных источников для проведения экспериментов был выбран расплав хлоридов калия и натрия с мольным соотношением 1:1. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме в течение 180 минут, при температуре расплава 700 и 800 °С.

Полученные порошки были проанализированы методом XRD и SEM. По дифрактограммам установлено, что полученные порошки тантала представляли собой двухфазный образец. По типу ядро-оболочка порошок тантала был покрыт слоем оксида  $Ta_2O_5$ . Следует отметить, что других фаз обнаружено не было.

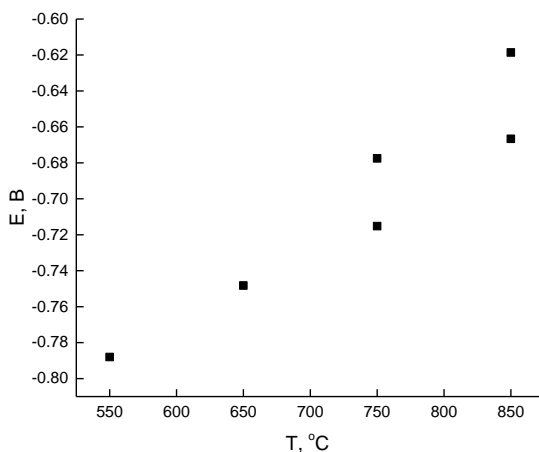
Результаты электронной микроскопии показали, что в целом частицы имеют практически один размер, однако морфология поверхности их различается. Частицы, полученные при 700 °С (рис. А) имеют более развитую поверхность, чем при 800 °С (рис. В).



Микрофотографии порошков тантала: А – 700 °С; В – 800 °С

Так же был проведен анализы методом BET для установления удельной поверхности. Полученные порошки характеризовались значительной удельной поверхностью, однако увеличение температуры процесса привело к снижению удельной поверхности. Это связано с образованием более крупных частиц.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН 2015–2017 гг. «Материалы и технологии для атомной, альтернативной и возобновляемой энергетики» (проект № 15-20-3-20).*



Температурная зависимость условного стандартного электродного потенциала вольфрама в расплаве эвтектической смеси NaCl–2CsCl. Значения приведены относительно хлорного электрода сравнения

## ВТОРИЧНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВА СОЛЕЙ KCl–NaCl

*Чернышев А.А.<sup>(1,2)</sup>, Исаков А.В.<sup>(2)</sup>, Зайков Ю.П.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Танталовый порошок в основном используется для производства конденсаторов в электронных устройствах, обычно встречающихся в автомобилях, сотовых телефонах, персональных компьютерах и т.п. Их как правило производят с помощью натритермического восстановления соли гептафтортанталат калия, этот процесс называют процесс Хантера. Перспективным способом формирования порошков тантала с заданными морфологическими и структурными характеристиками является электролиз расплавов солей.

Метод, как и процесс Хантера, имеет простое аппаратное оформление и обладает большим потенциалом с точки зрения энерго- и ресурсосберегающих технологий. Вторичное восстановление металлов в расплаве является характерным частным случаем электрохимического метода.

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПЛАВОВ NaCl–2CsCl, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ВОЛЬФРАМА (IV)

*Рыжов А.А., Иванов А.Б., Волкович В.А.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Методом потенциометрии исследованы вольфрамсодержащие расплавы на основе эвтектической смеси NaCl–2CsCl в интервале температур 550–850 °С. Соединения вольфрама низших степеней окисления обладают высоким сродством к кислороду, поэтому все эксперименты выполняли в инертном перчаточном боксе в атмосфере аргона (<1.4 ppm кислорода, <0.1 ppm H<sub>2</sub>O).

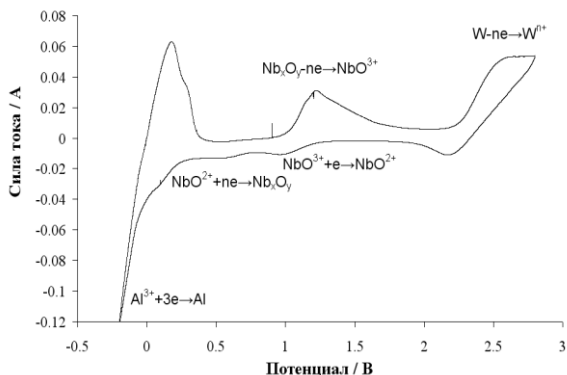
Эксперименты проводили в кварцевой ячейке, включающей в себя вольфрамовый рабочий электрод в виде вольфрамовой пластинки на молибденовом токоподводе, хлоридсвинцовый противоэлектрод и хлоридсеребряный электрод сравнения. Ионы вольфрама в расплав вводили анодным растворением металла, в роли катода при этом выступал противоэлектрод. Анодное растворение вольфрама проводили таким образом, чтобы его концентрация в расплаве составляла около 1.5 мас. %. Электродные потенциалы вольфрама измеряли с помощью потенциостата Autolab PGSTAT 302 N методом потенциометрии при нулевом токе. Систему считали достигшей стационарного состояния, если значение потенциала рабочего электрода не показывало тенденции к монотонному смещению и оставалось неизменным в пределах  $\pm 10$  мВ в течение 5 минут. По окончании измерений из расплава отбирали пробу электролита для последующего анализа. Содержание вольфрама определяли методом фотометрии, а среднюю степень окисления вольфрама методом окислительно-восстановительного титрования.

Анализ полученных данных показал, что в хлоридном расплаве, находящемся в контакте с металлическим вольфрамом, вольфрам присутствует в виде ионов со степенью окисления +4.

По экспериментальным значениям равновесных электродных потенциалов вольфрама определены условные стандартные электродные потенциалы  $E^*_{W(IV)W}$ . Температурная зависимость условного стандартного электродного потенциала вольфрама представлена на рисунке.

ской ячейке относительно алюминиевого электрода сравнения (АлЭС) с использованием вольфрамового рабочего электрода. В виду того, что растворимость оксихлорида ниобия в богатых по хлориду калия электролитах заметно выше, чем в расплавах с молярным отношением  $K:Al < 1$ , то для исследований были выбраны композиции с избытком по KCl. Исходная концентрация ниобия в электролите составляла 0.2 мас. %.

Показано, что потенциал вольфрамового индикаторного электрода в электролите  $KCl-AlCl_3-NbOCl_3$  при  $350^\circ C$  устанавливается на уровне 1.5-1.6 В относительно АлЭС. На циклических вольтамперограммах (см. рисунок) выявлены 2 катодные волны, соответствующие обратимому и необратимому процессам. Первый из них очевидно связан с перезарядом  $NbO^{3+} \rightarrow NbO^{2+}$  и протекает при потенциале 0.95-1.25 В, а второй при 0.2-0.4 В соответствует образованию нерастворимых кислородсодержащих соединений ниобия.

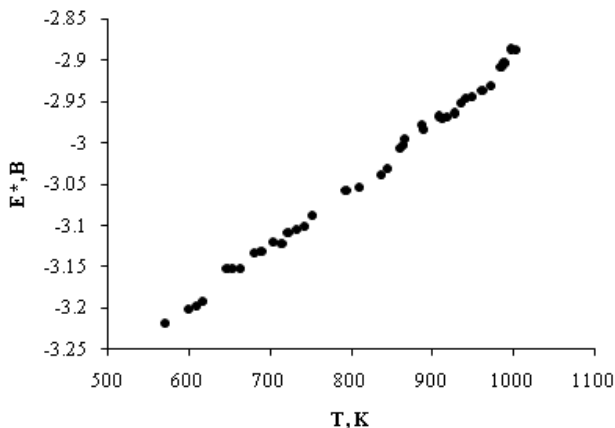


ЦВА расплава  $KCl-AlCl_3-NbOCl_3$  при  $350^\circ C$ .

Скорость развертки – 200 мВ/сек. Соотношение  $KCl/AlCl_3=0.98$ .

Содержание ниобия – 0.20 мас. %

Так как интенсивность максимумов зависит от концентрации ниобия в электролите, зная характеристические потенциалы выделения и перезаряда ионов ниобия и получив их градуировочные зависимости для максимумов на вольтамперных кривых, можно не только судить о наличии ниобия в хлоралюминатном расплаве, но и оценить его количество.



Температурная зависимость условного стандартного потенциала пары La(III)/La в эвтектическом расплаве LiCl–KCl–CsCl

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИОБИЯ В ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ РАСПЛАВАХ

*Карпов В.В., Половов И.Б., Ребрин О.И.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Невысокие температуры плавления и низкая стоимость исходных веществ бинарных смесей KCl–AlCl<sub>3</sub> обуславливают привлекательность использования хлоралюминатных расплавов для получения и рафинирования ряда переходных металлов, таких как никель, хром, ниобий, молибден и т.д. Также низкоплавкие хлоралюминатные электролиты представляют интерес для использования в качестве теплоносителя второго контура жидкосольевых ядерно-энергетических установок. Однако внедрение новых электрохимических и ядерных технологий сдерживает отсутствие информации о физико-химических свойствах хлоридов переходных металлов. В частности, данные по изучению электрохимических свойств ниобия в хлоралюминатных расплавах немногочисленны, а в ряде случаев противоречат друг другу.

В настоящей работе было изучено электрохимическое поведение ниобия (взятого в виде оксихлорида ниобия NbOCl<sub>3</sub>) в хлоралюминатном расплаве KCl–AlCl<sub>3</sub> при температуре 350 °С методом циклической вольтамперометрии. Все измерения проводили в кварцевой электрохимиче-

## УСЛОВНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЛАНТАНА В РАСПЛАВЕ LiCl–KCl–CsCl

*Кайченкова Р.Ю., Харина Е.А., Дедюхин А.С., Щетинский А.В.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Разработка и совершенствования пирохимических процессов с участием РЗЭ требует всесторонних сведений о физико-химических характеристиках расплавов, содержащих эти элементы, в том числе об их электрохимическом поведении в расплавленных средах.

В данной работе нами были определены равновесные потенциалы лантана в тройной эвтектике LiCl–KCl–CsCl. В качестве основного метода исследования был выбран метод квазистационарных потенциометрических измерений ЭДС.

Потенциометрию при нулевом токе проводили в стандартной трехэлектродной кварцевой ячейке. В качестве рабочего электрода использовали инертный молибденовый электрод, на котором электролитически выделяли лантан, впоследствии выступающий в качестве рабочего электрода. Электродом сравнения служил хлорный электрод (ХЭС). Измерения проводили в температурном диапазоне 573 – 1003 К. Для регистрации значений равновесного потенциала использовали потенциостат/гальваностат Autolab 302N с программным обеспечением GPES 4.9.

Значения равновесных потенциалов La(III)/La получали по результатам обработки полученных хронопотенциометрических кривых, на которых выделяли горизонтальный линейный участок и рассчитывали среднее значение потенциала на этом участке. Полученное значение принимали за искомый равновесный потенциал.

Далее рассчитывали условный стандартный потенциал РЗМ в расплаве по формуле (1).

$$\frac{E_{La(III)}^*}{La} = E_{La(III)} - \frac{RT}{nF} \ln[La^{3+}] \quad (1).$$

По результатам расчетов была получена температурная зависимость условного стандартного потенциала лантана в расплаве эвтектической смеси хлоридов лития, калия, цезия относительно хлорного электрода сравнения, которая представлена на рисунке.



# ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА ЭРБИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Чернышов М.В., Сухих В.В., Иванов А.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе получены зависимости размеров образующихся фосфатов эрбия от мольного отношения осадитель : РЗЭ, полученных из расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С.

Размер частиц получаемых фосфатов определялся с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчёт размера проведён по теории Фраунгофера.

На рис. 1 представлен гранулометрический состав проб с использованием УЗ при измерениях, на рис. 2 – без использования УЗ при измерениях. В таблице указана зависимость степени осаждения фосфата эрбия в зависимости от мольного отношения фосфат : РЗЭ.

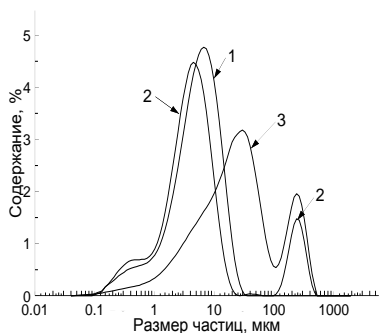


Рис. 1. Результаты определения размера частиц фосфатов эрбия с использованием ультразвука:

1 – MO=1; 2 – MO = 2;  
3 – MO = 3

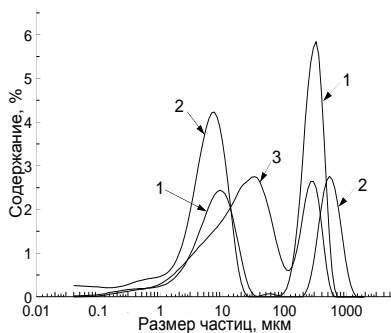


Рис. 2. Результаты определения размера частиц фосфатов эрбия без использования ультразвука:

1 – MO =1; 2 – MO = 2; 3 – MO = 3

Мольное отношение	Степень осаждения, %
1	63.31
2	82.27
3	94.64

## ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА ЦЕРИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Чернышов М.В., Сухих В.В., Иванов А.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе получены зависимости размеров образующихся фосфатов церия от мольного отношения осадитель : РЗЭ, полученных из расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С.

Размер частиц получаемых фосфатов определялся с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчёт размера проведён по теории Фраунгофера.

На рис. 1 представлен гранулометрический состав проб с использованием УЗ при измерениях, на рис. 2 – без использования УЗ при измерениях. В таблице указана зависимость степени осаждения фосфата церия в зависимости от мольного отношения фосфат : РЗЭ.

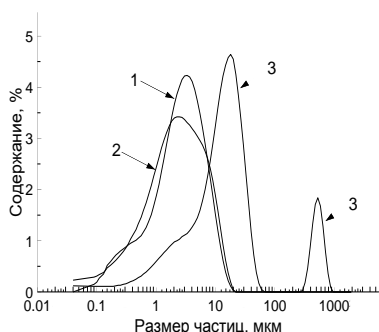


Рис. 1. Результаты определения размера частиц фосфатов церия с использованием ультразвука:

1 – МО = 1; 2 – МО = 2;  
3 – МО = 3

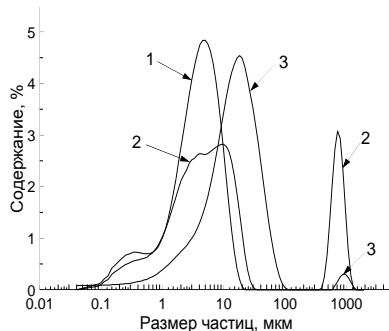


Рис. 2. Результаты определения размера частиц фосфатов церия без использования ультразвука:

1 – МО = 1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

Мольное отношение	Степень осаждения, %
2	42.46
3	75.43

## ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА ЛЮТЕЦИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сухих В.В., Иванов А.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе получены зависимости размеров образующихся фосфатов лютеция от мольного отношения осадитель : РЗЭ, полученных из расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С.

Размер частиц получаемых фосфатов определялся с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчёт размера проведён по теории Фраунгофера.

На рис. 1 представлен гранулометрический состав проб с использованием УЗ при измерениях, на рис. 2 – без использования УЗ при измерениях. В таблице указана зависимость степени осаждения фосфата лютеция в зависимости от мольного отношения фосфат : РЗЭ.

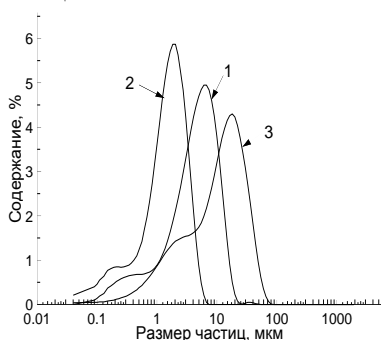


Рис. 1. Результаты определения размера частиц фосфатов лютеция с использованием ультразвука:  
1 – МО=1; 2 – МО = 2;  
3 – МО = 3

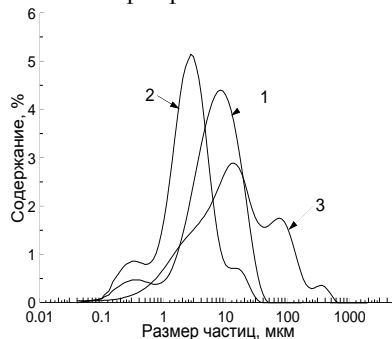


Рис. 2. Результаты определения размера частиц фосфатов лютеция без использования ультразвука:  
1 – МО=1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

Мольное отношение	Степень осаждения, %
1	53.76
2	92.88
3	73.57

## ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА НЕОДИМА В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Сухих В.В., Иванов А.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе получены зависимости размеров образующихся фосфатов неодима от мольного отношения осадитель : РЗЭ, полученных из расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С.

Размер частиц получаемых фосфатов определялся с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчёт размера проведён по теории Фраунгофера.

На рис. 1 представлен гранулометрический состав проб с использованием УЗ при измерениях, на рис. 2 – без использования УЗ при измерениях. В таблице указана зависимость степени осаждения фосфата неодима в зависимости от мольного отношения фосфат : РЗЭ.

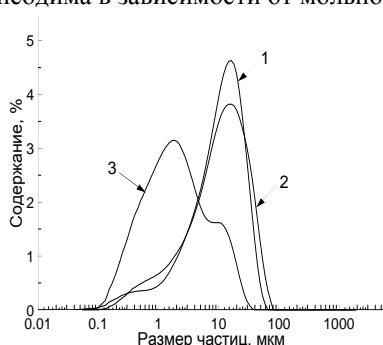


Рис. 1. Результаты определения размера частиц фосфатов неодима с использованием ультразвука:

1 – МО = 1; 2 – МО = 2;  
3 – МО = 3

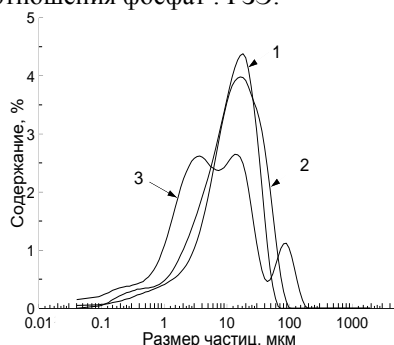


Рис. 2. Результаты определения размера частиц фосфатов неодима без использования ультразвука:

1 – МО = 1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

Мольное отношение	Степень осаждения, %
0.5	74.84
1	95.56
1.5	99.71
2	99.99
2.5	100.00

# ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА ГАДОЛИНИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Рыжов А.А., Сухих В.В., Волкович В.А., Васин Б.Д.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе получены зависимости размеров образующихся фосфатов гадолиния от мольного отношения осадитель : РЗЭ, полученных из расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С.

Размер частиц получаемых фосфатов определялся с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчёт размера проведён по теории Фраунгофера.

На рис. 1 представлен гранулометрический состав проб с использованием УЗ при измерениях, на рис. 2 – без использования УЗ при измерениях. В таблице указана зависимость степени осаждения фосфата гадолиния в зависимости от мольного отношения фосфат : РЗЭ.

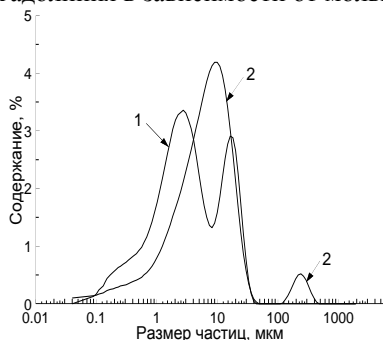


Рис. 1. Результаты определения размера частиц фосфатов гадолиния с использованием ультразвука: 1 – МО =2; 2 – МО = 3

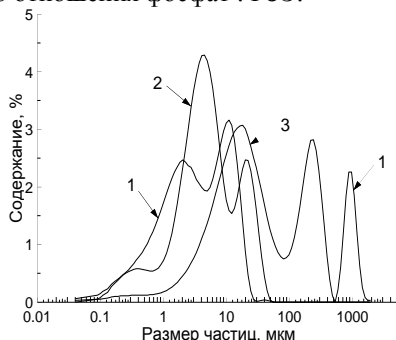


Рис. 2. Результаты определения размера частиц фосфатов гадолиния без использования ультразвука: 1 – МО =1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

Мольное отношение	Степень осаждения, %
1	9.17
2	77.74
3	93.69

## ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА ТЕРБИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ларочкин Е.И., Иванов А.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе получены зависимости размеров образующихся фосфатов тербия от мольного отношения осадитель : РЗЭ, полученных из расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С.

Размер частиц получаемых фосфатов определялся с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчёт размера проведён по теории Фраунгофера.

На рис. 1 представлен гранулометрический состав проб с использованием УЗ при измерениях, на рис. 2 – без использования УЗ при измерениях. В таблице указана зависимость степени осаждения фосфата тербия в зависимости от мольного отношения фосфат : РЗЭ.

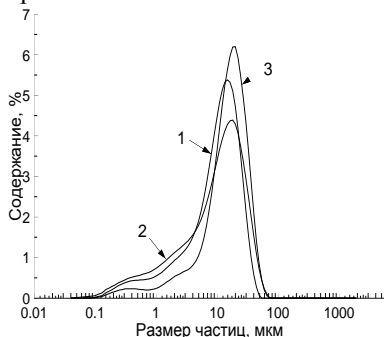


Рис. 1. Результаты определения размера частиц фосфатов тербия с использованием ультразвука:  
1 – МО = 1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

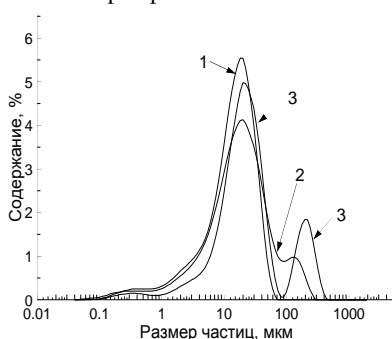


Рис. 2. Результаты определения размера частиц фосфатов тербия без использования ультразвука:  
1 – МО = 1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

Мольное отношение	Степень осаждения, %
1	57.23
2	93.44
3	91.32

## ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА ТУЛИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Ларочкин Е.И., Иванов А.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе получены зависимости размеров образующихся фосфатов тулия от мольного отношения осадитель : РЗЭ, полученных из расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С.

Размер частиц получаемых фосфатов определялся с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчёт размера проведён по теории Фраунгофера.

На рис. 1 представлен гранулометрический состав проб с использованием УЗ при измерениях, на рис. 2 – без использования УЗ при измерениях. В таблице указана зависимость степени осаждения фосфата тулия в зависимости от мольного отношения фосфат : РЗЭ.

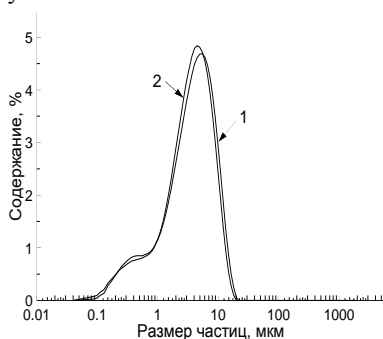


Рис. 1. Результаты определения размера частиц фосфатов тулия с использованием ультразвука:  
1 – МО=1; 2 – МО=2

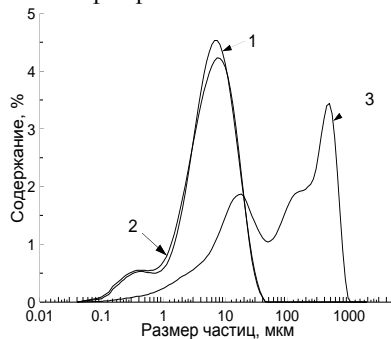


Рис. 2. Результаты определения размера частиц фосфатов тулия без использования ультразвука:  
1 – МО=1; 2 – МО=3; 3 – МО=3

Мольное отношение	Степень осаждения, %
1	44.65
2	61.65
3	95.54

## ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА ДИСПРОЗИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Иванов А.Б., Сухих В.В., Волкович В.А., Васин Б.Д.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе получены зависимости размеров образующихся фосфатов диспрозия от мольного отношения осадитель : РЗЭ, полученных из расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С.

Размер частиц получаемых фосфатов определялся с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчёт размера проведён по теории Фраунгофера.

На рис. 1 представлен гранулометрический состав проб с использованием УЗ при измерениях, на рис. 2 – без использования УЗ при измерениях. В таблице указана зависимость степени осаждения фосфата диспрозия в зависимости от мольного отношения фосфат : РЗЭ.

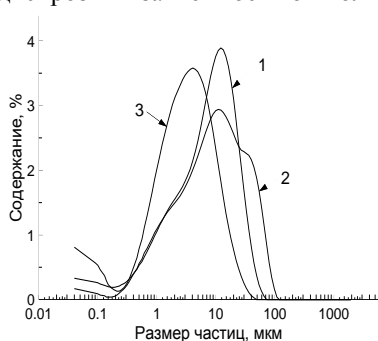


Рис. 1. Результаты определения размера частиц фосфатов диспрозия с использованием ультразвука:  
ка: 1 – МО=1; 2 – МО=2;  
3 – МО=3

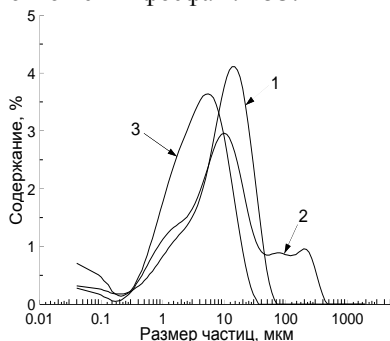


Рис. 2. Результаты определения размера частиц фосфатов диспрозия без использования ультразвука:  
1 – МО=1; 2 – МО=2; 3 – МО=3

Мольное отношение	Степень осаждения, %
1	57.69
2	69.41
3	96.88



## ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА ГОЛЬМИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Иванов А.Б., Сухих В.В., Волкович В.А., Васин Б.Д.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе получены зависимости размеров образующихся фосфатов гольмия от мольного отношения осадитель : РЗЭ, полученных из расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С.

Размер частиц получаемых фосфатов определялся с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчёт размера проведён по теории Фраунгофера.

На рис. 1 представлен гранулометрический состав проб с использованием УЗ при измерениях, на рис. 2 – без использования УЗ при измерениях. В таблице указана зависимость степени осаждения фосфата гольмия в зависимости от мольного отношения фосфат : РЗЭ.

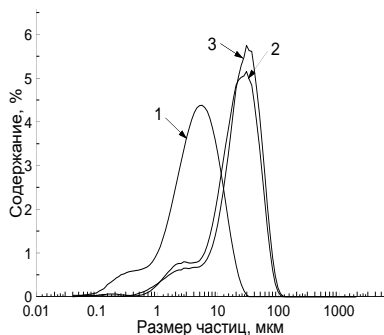


Рис. 1. Результаты определения размера частиц фосфатов гольмия с использованием ультразвука: 1 – МО = 1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

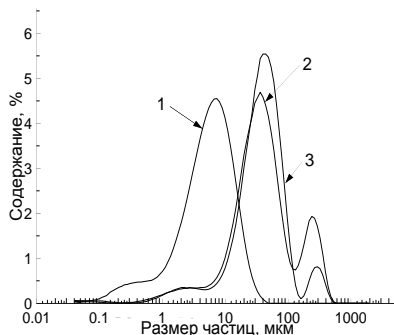


Рис. 2. Результаты определения размера частиц фосфатов гольмия без использования ультразвука: 1 – МО = 1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

Мольное отношение	Степень осаждения, %
1	87.80
2	97.20
3	98.98

## ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА САМАРИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Савастьянова А.С., Сухих В.В., Иванов А.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе получены зависимости размеров образующихся фосфатов самария от мольного отношения осадитель : РЗЭ, полученных из расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С.

Размер частиц получаемых фосфатов определялся с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчёт размера проведён по теории Фраунгофера.

На рис. 1 представлен гранулометрический состав проб с использованием УЗ при измерениях, на рис. 2 – без использования УЗ при измерениях. В таблице указана зависимость степени осаждения фосфата самария в зависимости от мольного отношения фосфат : РЗЭ.

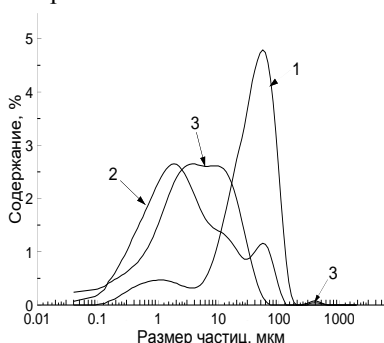


Рис. 1. Результаты определения размера частиц фосфатов самария с использованием ультразвука:

1 – МО = 1; 2 – МО = 2;  
3 – МО = 3

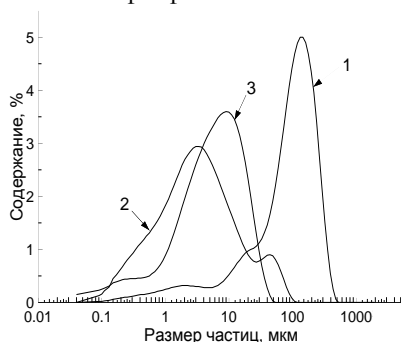


Рис. 2. Результаты определения размера частиц фосфатов самария без использования ультразвука:

1 – МО = 1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

Мольное отношение	Степень осаждения, %
1	74.21
2	80.68
3	99.08

## ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА ПРАЗЕОДИМА В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Савастьянова А.С., Сухих В.В., Иванов А.Б., Волкович В.А.,  
Васин Б.Д.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе получены зависимости размеров образующихся фосфатов празеодима от мольного отношения осадитель : РЗЭ, полученных из расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С.

Размер частиц получаемых фосфатов определялся с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчёт размера проведён по теории Фраунгофера.

На рис. 1 представлен гранулометрический состав проб с использованием УЗ при измерениях, на рис. 2 – без использования УЗ при измерениях. В таблице указана зависимость степени осаждения фосфата празеодима в зависимости от мольного отношения фосфат : РЗЭ.

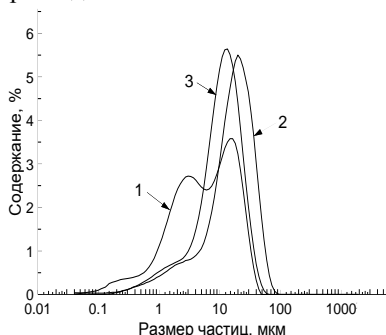


Рис. 1. Результаты определения размера частиц фосфатов празеодима с использованием ультразвука: 1 – МО = 1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

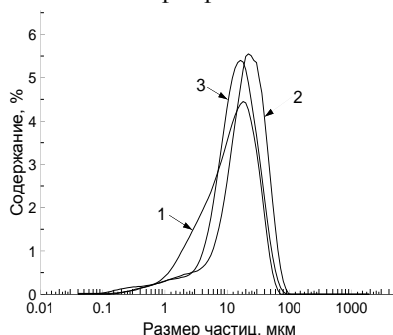


Рис. 2. Результаты определения размера частиц фосфатов празеодима без использования ультразвука: 1 – МО = 1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

Мольное отношение	Степень осаждения, %
1	99.62
2	99.94
3	100

## ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА ИТТЕРБИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Максимцев К.В., Сухих В.В., Иванов А.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе получены зависимости размеров образующихся фосфатов иттербия от мольного отношения осадитель : РЗЭ, полученных из расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С.

Размер частиц получаемых фосфатов определялся с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчёт размера проведён по теории Фраунгофера.

На рис. 1 представлен гранулометрический состав проб с использованием УЗ при измерениях, на рис. 2 – без использования УЗ при измерениях. В таблице указана зависимость степени осаждения фосфата иттербия в зависимости от мольного отношения фосфат : РЗЭ.

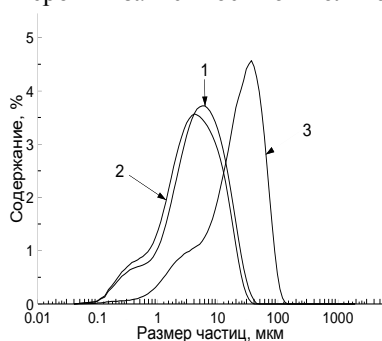


Рис. 1. Результаты определения размера частиц фосфатов иттербия с использованием ультразвука: 1 – МО = 1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

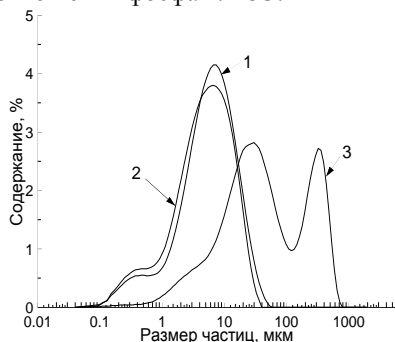


Рис. 2. Результаты определения размера частиц фосфатов иттербия без использования ультразвука: 1 – МО = 1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

Мольное отношение	Степень осаждения, %
1	52.15
2	72.04
3	92.26

## ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА ЕВРОПИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Максимцев К.В., Сухих В.В., Иванов А.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе получены зависимости размеров образующихся фосфатов европия от мольного отношения осадитель : РЗЭ, полученных из расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С.

Размер частиц получаемых фосфатов определялся с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчёт размера проведён по теории Фраунгофера.

На рис. 1 представлен гранулометрический состав проб с использованием УЗ при измерениях, на рис. 2 – без использования УЗ при измерениях. В таблице указана зависимость степени осаждения фосфата европия в зависимости от мольного отношения фосфат : РЗЭ.

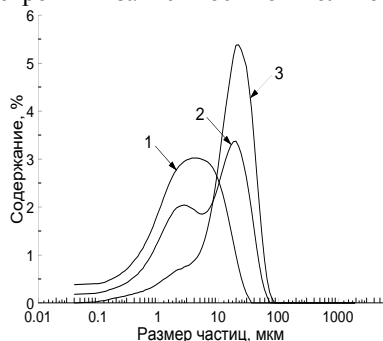


Рис. 1. Результаты определения размера частиц фосфатов европия с использованием ультразвука: 1 – МО = 1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

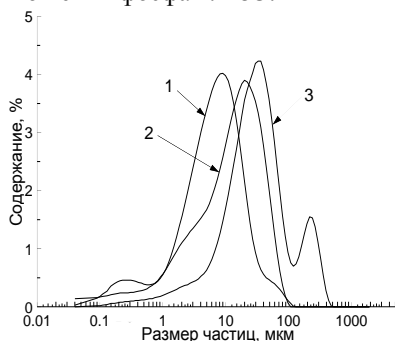


Рис. 2. Результаты определения размера частиц фосфатов европия без использования ультразвука: 1 – МО = 1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

Мольное отношение	Степень осаждения, %
1	24.09
2	83.76
3	94.18

## ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА ЛАНТАНА В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Голованова О.А., Сухих В.В., Иванов А.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе получены зависимости размеров образующихся фосфатов лантана от мольного отношения осадитель : РЗЭ, полученных из расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С.

Размер частиц получаемых фосфатов определялся с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчёт размера проведён по теории Фраунгофера.

На рис. 1 представлен гранулометрический состав проб с использованием УЗ при измерениях, на рис. 2 – без использования УЗ при измерениях. В таблице указана зависимость степени осаждения фосфата лантана в зависимости от мольного отношения фосфат : РЗЭ.

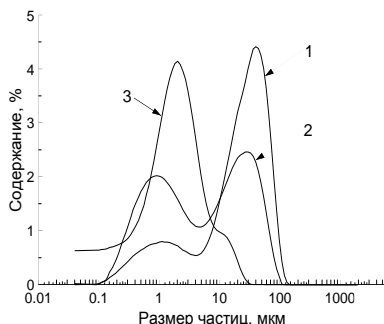


Рис. 1. Результаты определения размера частиц фосфатов лантана с использованием ультразвука:  
1 – МО = 1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

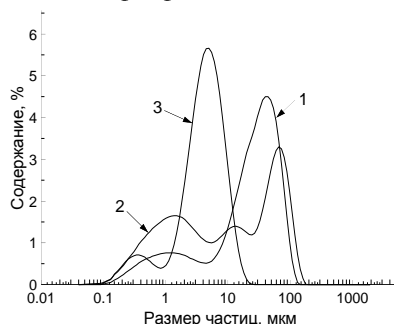


Рис. 2. Результаты определения размера частиц фосфатов лантана без использования ультразвука:  
1 – МО = 1; 2 – МО = 2; 3 – МО = 3

Мольное отношение	Степень осаждения, %
1	58.34
2	84.89
3	95.20

## ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА ИТТРИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Голованова О.А., Сухих В.В., Иванов А.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе получены зависимости размеров образующихся фосфатов иттрия от мольного отношения осадитель : РЗЭ, полученных из расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С.

Размер частиц получаемых фосфатов определялся с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчёт размера проведён по теории Фраунгофера.

На рис. 1 представлен гранулометрический состав проб с использованием УЗ при измерениях, на рис. 2 – без использования УЗ при измерениях. В таблице указана зависимость степени осаждения фосфата иттрия в зависимости от мольного отношения фосфат : РЗЭ.

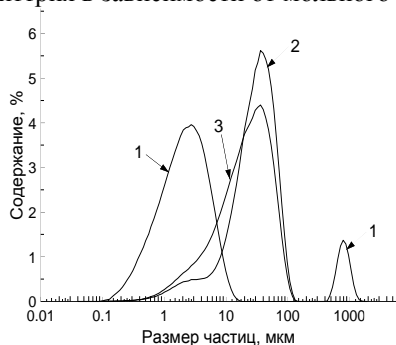


Рис. 1. Результаты определения размера частиц фосфатов иттрия с использованием ультразвука:  
1 – МО=1; 2 – МО=2; 3 – МО=3

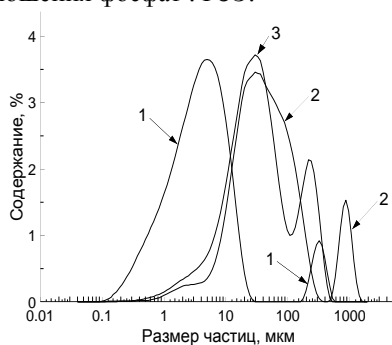


Рис. 2. Результаты определения размера частиц фосфатов иттрия без использования ультразвука:  
1 – МО=1; 2 – МО=2; 3 – МО=3

Мольное отношение	Степень осаждения, %
1	65.58
2	77.09
3	98.56

research and applications direction. The first giant magnetoimpedance biosensor prototype based on amorphous rapidly quenched ribbon was proposed, discussed and successfully demonstrated long ago [1]. In GMI biosensors related to magnetic label detection the change in the total impedance of the sensitive element under application of an external magnetic field depends on the concentration of magnetic particles. The GMI response features are controlled by the number of parameters and the alternating current plays an important role as the alternating current (AC) current flowing through the sample creates a circumferential magnetic field and can produce a sizeable Joule heating.

In this work, the GMI response of CoFeMoSiB amorphous ribbon was measured in the presence of magnetite ferrofluid and without it at different AC driving current frequencies ( $f$ ) and current intensities. For GMI measurements in presence of water-based ferrofluid with MNPs of the iron oxide we selected 3.5 cm long CoFeMoSiB amorphous ribbon with the thicknesses of 20 microns and widths of about 0.7 mm. GMI sensitive element was placed into a plastic tube (30 mm length and 1 mm in diameter). Amorphous ribbon element was located in center of a tube filled with ferrofluid. Different frequency (0.5-10 MHz) of the driving AC current ( $I_{pp}=1-20$  mA, where  $I_{pp}$  is a peak-to-peak intensity) amplitudes were tested in the maximum external magnetic fields  $H_{max} = \pm 200$  Oe. GMI ratio for total impedance was defined as follows:  $\Delta Z/Z = 100 \times (Z(H) - Z_{max})/Z_{max}$ . For different AC current densities the maximum value of  $\Delta Z/Z$  ratio increased up to the  $f=5$  MHz showing no change for the higher frequencies. The discussion of the careful selection of the current intensity is missed in the literature but it is very important since non-linear excitation is characteristic for high current intensities (for ribbons above 5 mA). For all AC current densities the  $\Delta Z/Z$  ( $f$ ) response of the ribbon itself was higher in comparison of the response of the ribbon immersed into ferrofluid. The maximum GMI values do not depend on the driving current intensity in the range under consideration. The GMI sensing process counts with three magnetic fields: the AC magnetic field of the AC current passing through the ribbon, the DC external magnetic field produced and the stray fields created by superparamagnetic MNPs in the external DC magnetic field. The presence of stray magnetic field of the particles changes the superposition of the constant applied field and the alternating field, and thus alters the  $\Delta Z/Z$  ratio.

1. Kurl'yanskaya G.V., Sanchez M.L., Hernando B. et al. // Applied Physics Letters. 2003. V. 82, I. 18. P. 3053–3055.

*Selected measurements were performed at SGIker services of UPV-EHU. This work was supported by Spanish ACTIMAT grant. We thank A.P. Safronov, I.V. Beketov and Yu. P. Novoselova for special support.*



Technological parameters for EEW MNPs processing: C - capacitance of the capacitor bank;  $U_0$  – voltage corresponding to the charged capacitor bank just prior to explosion; l – the wire length; K - overheating or the ratio of the energy injected into the wire to the sublimation energy of the wire metal,  $W_s$  – sublimation energy for the wire of the lengths l and  $W_0 = CU_0^2/2$  and  $M_s$  – is a saturation magnetization at 300 K.

Sample	$U_0$ , kV	C, mcF	l, mm	K = $W_0/W_s$	$S_{sp}$ , $m^2/g$	$\gamma$ -phase		
						%	$D_{csr}$ , nm	$M_s$ , emu/g)
FeNi -1	30	3.2	70	2.3	13.5	90	34	140
FeNi -2	30	1.6	70	1.9	12.1	90	36	130
FeNi -3	20	1.6	70	1.2	7.8	93	60	70
FeNi -4	20	1.6	100	0.8	4.6	95	83	40

1. Kurlyandskaya G.V., Safronov A.P., Terzian T.V. et al. Fe45Ni55 magnetic nanoparticles obtained by electric explosion of wire for the development of functional composites // IEEE Magnetic Letters. 2015. V. 6. P. 3800104.

*Selected measurements were performed at SGIker services of UPV-EHU. This work was supported by the Russian Federation state assignment # 0389-2014-0002 and Spanish MECMAT 2014-55049-C2-1-R grant.*

## **THE EFFECT OF DIFFERENT AC CURRENT DENSITY ON THE MAGNETOIMPEDANCE OF CoFeMoSiB AMORPHOUS RIBBONS IN THE PRESENCE OF IRON OXIDE NANOPARTICLES WATER BASED FERROFLUID**

*Lotfollahi Z.<sup>(1)</sup>, Amirabadizadeh A.<sup>(1)</sup>, Bagazeev A.V.<sup>(2)</sup>, Melnikov G.Yu.<sup>(2,3)</sup>, Kurlyandskaya G.V.<sup>(3,4)</sup>*

<sup>(1)</sup> University of Birjand  
97175615, Birjand

<sup>(2)</sup> Institute of Electrophysics UD RAS  
620016, Ekaterinburg, 106 Amundsen St.

<sup>(3)</sup> Ural Federal University  
620002, Ekaterinburg, 19 Mira St.

<sup>(4)</sup> The University of the Basque Country UPV-EHU  
48940, Leioa, Vizcaya

Biocompatible magnetic nanoparticles (MNPs) are widely proposed for different biomedical applications. For the majority of them they must be prepared as water-based ferrofluids. Magnetic biosensing is a promising

# СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

## MAGNETIC PROPERTIES OF FeNi NANOPARTICLES OBTAINED BY THE ELELCTRIC EXPLOSION OF WIRE

*Bagazeev A.V.<sup>(1)</sup>, Ballesteros A.<sup>(2)</sup>, Larrañaga A.<sup>(2)</sup>, Beketov I.V.<sup>(1,3)</sup>,  
Medvedev A.M.<sup>(1,2)</sup>, Kurlyandskaya G.V.<sup>(2,3)</sup>*

<sup>(1)</sup> Institute of Electrophysics UD RAS

620016, Ekaterinburg, 106 Amundsen St.

<sup>(2)</sup> The University of the Basque Country UPV-EHU

48940, Leioa, Vizcaya

<sup>(3)</sup> Ural Federal University

620002, Ekaterinburg, 19 Mira St.

Magnetic nanoparticles (MNPs) are being intensely studied with focus on technological applications in microwave range [1]. In this work weakly aggregated magnetic metallic nanoparticles of Fe<sub>63.5</sub>Ni<sub>36.5</sub> composition were prepared by the technique of the electrical explosion of wire using different conditions: selected values of the over heating rates. Overheating (K) or the ratio of the energy injected into the wire to the sublimation energy of the wire metal. X-ray diffraction, transmission electron microscopy, low temperature nitrogen adsorption and magnetic measurements were used for the characterization of MNPs. Increase of the energy injected into the wire led to increase of the specific surface ( $S_{sp}$ ) of the produced MNPs from 4.6 to 13.5 m<sup>2</sup>/g. The fabricated MNPs were spherical and weakly aggregated with the average weighted diameter in the range of 54–160 nm depending on the  $S_{sp}$ . The phase composition of FeNi MNPs consists of two solid solutions of Ni in  $\alpha$ -phase and  $\gamma$ -phase lattices. The increase of the energy injected into the wire leads to increase of the  $\alpha$ -phase from 5 to 10 wt% as the injected energy raised from 0.8 to 2.5 times the sublimation energies of the material of the wire (Table). The obtained high values of the saturation magnetization are in accordance with phase composition and average diameters of the MNPs. Comparative analysis of structure and magnetic properties showed that the obtained MNPs are important magnetic materials with high saturation magnetization which can be suitable for important technological applications, including applications microwave frequency range.

примера приведена рентгенограмма образца твердого раствора состава  $\text{Sr}_{5,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ .

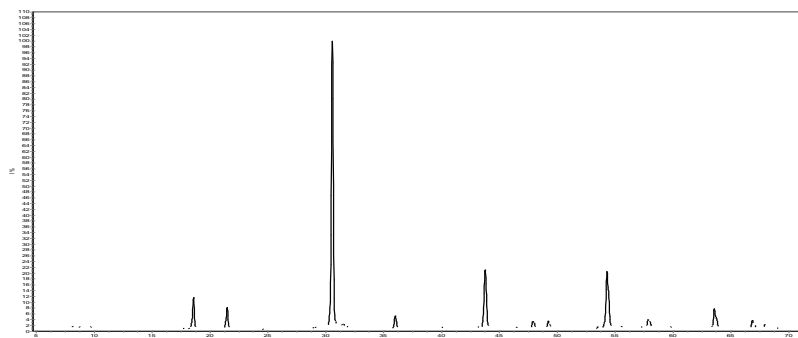


Рис. 1. Рентгенограмма образца  $\text{Sr}_{5,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Ta}_2\text{O}_{11}$

Методом лазерной дифракции исследовано распределение частиц по размерам. Все образцы оказались полидисперсными с доминирующим размером частиц от 20 до 60 мкм. Максимум распределения частиц по размерам приходится на 30 мкм (см. рис. 2).

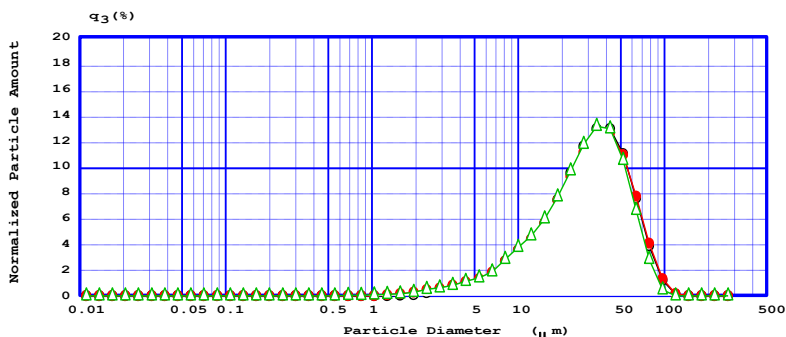


Рис. 2. Распределение частиц  $\text{Sr}_{5,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  по размерам

В работе изучены температурные зависимости электропроводности твердых растворов  $\text{Sr}_{6-x}\text{Cu}_x\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Sr}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ .

Для исследования электродноактивных свойств изготовлены пленочные электроды с твердым контактом на основе образцов твердых растворов состава  $\text{Sr}_{6-x}\text{Cu}_x\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Sr}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$  с инертными матрицами из поливинилхлорида, полиметилметакрилата и полистирола. Изучены основные электрохимические характеристики ИСЭ: область линейности и крутизна основной электродной функции, рабочая область pH, время отклика, а также прецизионность полученных результатов.

позволит оценить распределение парамагнитных атомов в подрешетках висмута и ниобия, электронное состояние атомов и интенсивность межатомных взаимодействий между ними.

Синтез твердых растворов ниобата висмута со структурой пироклора проведен стандартным керамическим методом из оксидов висмута (III), ниобия (V) и железа (III) квалификации “ос.ч.” при температуре 650 °С и 1100 °С. Фазовый состав исследуемых препаратов контролировали методами электронной сканирующей микроскопии (электронный сканирующий микроскоп Tescan VEGA 3LMN, энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 450) и рентгенофазового анализа (ДРОН-4-13,  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение), параметры элементарной ячейки твердых растворов рассчитаны с использованием пакета программ CSD. Количественное определение содержания железа в образцах твердых растворов проведено методом атомно-эмиссионной спектрометрии (спектрометр SPECTRO CIROS с индуктивно-связанной плазмой) с точностью 5 % от индекса  $x$  в формуле твердого раствора. Измерения магнитной восприимчивости твердых растворов проведены по методу Фарадея в интервале температур 77 – 400 К при 16 фиксированных значениях температуры. Точность относительных измерений составила 1%.

В представленной работе методами статической магнитной восприимчивости исследовано распределение, электронное состояние и характер межатомных взаимодействий атомов железа в твердых растворах ниобата висмута состава  $\text{Bi}_2\text{MgNb}_2\text{O}_9$  со структурой пироклора.

## **СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ТАНТАЛАТОВ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ**

*Шевякова И.А., Мальцева В.О., Подкорытов А.Л.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время сложные оксиды на основе танталатов могут найти применение в качестве сегнето- и пьезоэлектриков, лазерных кристаллов, кислородно-ионных проводников, а также электродноактивных веществ мембран ионоселективных электродов (ИСЭ).

Образцы твердых растворов  $\text{Sr}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$  и  $\text{Sr}_{6-x}\text{Cu}_x\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  синтезированы по стандартной керамической технологии в интервале температур от 600 °С до 1400 °С.

Рентгенофазовым анализом (ДРОН-2.0,  $\text{Cu-K}_{\alpha}$  излучение) установлена однофазность синтезированных образцов. На рис. 1, в качестве

изучении проводимости материалов является создание композитов на их основе.

Образцы из составов из семейства BIMEVOX с общей формулой  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-d}$  (BIFEVOX), где  $x=0.3$ ; 0.5 и ниобаты висмута с общей формулой  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-d}$ , где  $x=0.1-0.3$  получены по стандартной керамической технологии и путём синтеза с использованием полимерно-солевых композиций. Аттестация порошкообразных образцов проведена при помощи РФА. Исследования показали, что рефлексы на рентгенограммах образцов BIFEVOX могут быть хорошо описаны в тетрагональной установке с пространственной группой  $I4/mmm$ , т.е. отвечают высокотемпературной  $\gamma$ -модификации твердого раствора. Твердые растворы  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-d}$  имеют кубическую структуру пр. гр.  $Fm-3m$ . Определены параметры элементарной ячейки соединений. Проведено сравнение устойчивости образцов BIFEVOX и  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-d}$  во времени. Размер частиц был определен методом оптической микроскопии и методом лазерной дифракции.

Были исследованы транспортные характеристики соединений: ниобатов и ванадатов висмута, а также композитов на основе этих оксидов. Электропроводность образцов в зависимости от температуры исследована в интервале 800-200 °С в режиме нагревания-охлаждения методом импедансной спектроскопии. Определены параметры импеданса, подобраны эквивалентные схемы для различных температурных областей. По полученным данным построены температурные зависимости общей проводимости образцов.

## МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

*Черных Г.И., Жук Н.А.*

Сыктывкарский государственный университет  
167001, г. Сыктывкар, Октябрьский пр., д. 55

Сложные ниобаты висмута в последнее время привлекают к себе пристальное внимание исследователей в области химии и физики твердого тела в связи с возможностью изменения электрических и магнитных свойств соединений при варьировании их качественного и количественного составов. Многокомпонентные ниобаты висмута со структурой пироклора устойчивы в большом интервале молярных соотношений атомов висмута, ниобия и замещающего ниобий металла. Изучение особенностей магнитного поведения твердых растворов ниобата висмута, содержащего атомы переходных элементов, со структурой пироклора

Синтез был проведен по глицерин-нитратной технологии на воздухе, с промежуточными перетираниями в течение 120 часов. Заключительный отжиг осуществляли при 1100°C с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов устанавливали рентгенографически. Определение параметров элементарной ячейки из дифрактограмм проводили с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение - методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Содержание кислорода в образцах определено методами высокотемпературной термогравиметрии и йодометрического титрования.

По результатам РФА установлено, что твердые растворы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  (при  $x = 0.1-0.3$ ) образуются в интервале составов  $0 \leq y \leq 1$ , оксиды  $\text{Sr}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  существуют при  $y < 0.5$  и  $y < 0.7$ , а в ряду  $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  образуются лишь два оксида с  $y = 0$  и  $0.1$ . Рентгенограммы незамещенных кобальтитов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  и образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.3, 0.4$ ;  $y = 0.1$ ) удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пр. гр.  $I4/mmm$ . Рентгенограммы сложных оксидов с большим содержанием железа были проиндексированы в рамках кубической ячейки пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ . Для всех однофазных образцов определены параметры элементарной ячейки и координаты атомов.

Установлено, что индекс кислородной нестехиометрии увеличивается с ростом температуры и уменьшением содержания самария в образцах  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-6159.2016.3.*

## ПОЛУЧЕНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ КОМПОЗИТОВ

### $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-d}/\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-d}$

Чалов О.В., Крылов А.А., Емельянова Ю.В.

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

На протяжении нескольких лет кислородно-ионные проводники на основе семейства ванадатов висмута (BIMEVOX) широко применяются в качестве электролитов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Было установлено, что допирование ванадата висмута оксидами металлов с переходной степенью окисления приводит к стабилизации высокопроводящей  $\gamma$ -фазы в области средних температур (500-700 °C) и увеличению ионной проводимости. Перспективным направлением в

Катодные материалы ТОТЭ должны обладать высокой смешанной (кислород-ионной и электронной) проводимостью, высокими значениями коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена. Немаловажным фактором, определяющим долговременную стабильность, является также соответствие коэффициентов термического расширения материалов электрода и электролита наряду с отсутствием их химического взаимодействия.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической технологии и методом пиролиза органическо-нитратных композиций. В качестве органического топлива был использован глицерин. Фазовый состав синтезированных материалов исследовали методом рентгенофазового анализа с использованием диффрактометра D/MAX-2200 RIGAKU Co Ltd. в интервале углов  $20 \leq 2\theta \leq 90$  в  $\text{Cu/K}\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили методом Ритвельда с использованием программного пакета Fullprof. Абсолютное значение кислородной нестехиометрии определяли методом йодометрического титрования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-19-00104). Аналитическая часть работы выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.*

## **СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ТВЕРДЫХ ОКСИДОВ СОСТАВА $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$**

*Халмирзаева Д.У., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Материалы со структурой перовскитов ( $\text{AA}'\text{BO}_3$ , где А - РЗЭ, А' - ЩЗЭ, В - 3-d металл) имеют широкое применение, обусловленные высокой стабильностью структуры перовскита, что позволяет проводить легирование катионами в А- и В-позициях решетки с минимальным изменением структуры. Указанные соединения могут служить электродами топливных элементов, катодами  $\text{CO}_2$ -лазеров, катализаторами дожигания выхлопных газов и пр. Поэтому необходимо знать способы и условия их синтеза, свойства. Целью данной работы являлось исследование областей существования, кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии сложнооксидных фаз общего состава  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  в зависимости от внешних условий.

дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон=70/30 об. % методом электроакустического спектрального анализа и динамического рассеяния света (DT-300 и Brookhaven ZetaPlus). Было проведено центрифугирование суспензий (для удаления крупных агрегатов) в режиме 1500 об/мин в течение 3 мин для микропорошков и 10000 об/мин в течение 3 мин для нанопорошка BCSO. Показано, что  $\zeta$ -потенциал для всех составов суспензий положительный и его величина варьируется от +7 до +35 мВ. Была показана возможность использования устойчивых суспензий нано- и микропорошков при получении тонкопленочных покрытий ТОТЭ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-03-00025 и № 17-53-560008, а также стипендии Президента Российской Федерации № СП-536.2015.1.*

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$

Хасанов А.Ф.<sup>(1)</sup>, Пикалова Е.Ю.<sup>(1,2)</sup>, Кольчугин А.А.<sup>(2)</sup>, Филонова Е.А.<sup>(1)</sup>,  
Богданович Н.М.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Слоистые никелаты лантаноидов гомологического ряда Раддлсдена-Поппера  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) в последние годы являются объектом пристального внимания в связи с потенциальной возможностью их применения в качестве кислородного электрода в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и электролизерах. В ряде работ было показано, что частичное замещение лантаноидов в  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  на щелочноземельный элемент приводит к увеличению электропроводности материалов, их структурной стабильности, а также, в ряде случаев, к улучшению поляризационных характеристик электродов на основе таких материалов. Однако, если для  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  имеется ряд работ, посвященных структурным особенностям, магнитным и электрическим свойствам Са-замещенных систем, то в случае  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  данных о свойствах Са-замещенных материалов в литературе не имеется. Поэтому целью работы является исследование особенностей структурных и электротранспортных свойств  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$ ).



**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ  
И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕВОДНЫХ  
СУСПЕНЗИЙ НАНО- И МИКРОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ  
ЦЕРАТА БАРИЯ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО  
ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТОТЭ**

*Тюпа Н.В.<sup>(1)</sup>, Калинина Е.Г.<sup>(1,2)</sup>, Пикалова Е.Ю.<sup>(1,3)</sup>, Сафронов А.П.<sup>(1,2)</sup>,  
Саматов О.М.<sup>(2)</sup>, Демина Т.М.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт электрофизики УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106

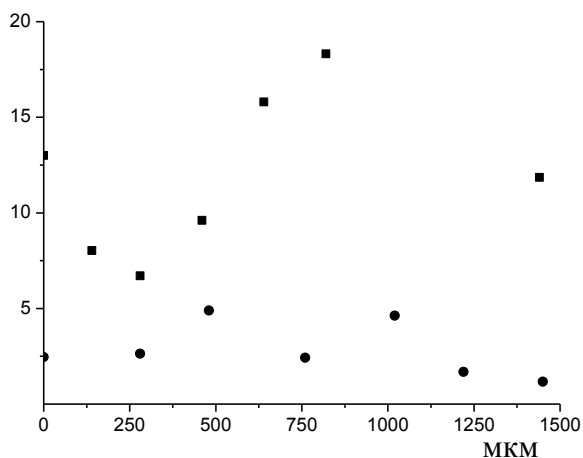
<sup>(3)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Для эффективной работы среднетемпературного твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) необходимо снижать рабочую температуру до 500-800 °С, что достигается выбором электролитных материалов с высокой проводимостью и переходом к тонкопленочным технологиям для снижения сопротивления электролита. В качестве электролитных материалов, обладающих протонной проводимостью при температурах 500-800 °С, являются соединения на основе церата бария. Среди жидкостных методов формирования тонких пленок наиболее привлекательно выглядит метод электрофоретического осаждения (ЭФО), который не требует дорогостоящего оборудования и индиферентен к форме покрываемой поверхности. В связи с этим целью настоящей работы является исследование дисперсности, электрокинетического дзета-потенциала в неводных суспензиях нанопорошка  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCSO) и микропорошков  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCSO),  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.19}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCGCU) и  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$  (BCSCU).

В работе использовали нанопорошок BCSO, полученный методом лазерного испарения – конденсации (ЛИК). Частицы порошка BCSO имели как сферическую, так и ограненную форму со средним геометрическим диаметром 16 нм (JEOL JEM 2100). Микропорошки BCSO, BCGCU и BCSCU были получены пиролизом и твердофазным синтезом. Удельная поверхность нано- и микропорошков BCSO, BCGCU и BCSCU была определена методом БЭТ и составила 29, 3, 3, 2 м<sup>2</sup>/г, соответственно (Micromeritics TriStar 3000). Для получения пленок ТОТЭ методом ЭФО необходимо приготовление седиментационно-устойчивых суспензий порошков в неводной дисперсионной среде. С этой целью были проведены исследования дисперсности и электрокинетического дзета-потенциала суспензий нано- и микропорошков (1, 20 г/л) в смешанной

видно, что происходит накопление кластера в коже, зависимость распределения кластера по толщине проходит через максимум.



Распределение железа по глубине кожи крысы, по оси ординат отложено содержание железа в условных единицах. ■ — кожа после электрофореза, ● — интактная кожа

*Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России (проект № 4.6653.2017/БЧ) при поддержке гранта РФФИ № 15-03-03603 и программы повышения конкурентоспособности УрФУ (код проекта 14.594.21.0011).*

никовом типе проводимости, осуществляемый преимущественно электронными дырками в оксиде  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ . Кажущийся квазиметаллический тип электропроводности выше 600 К обусловлен убылью концентрации междоузельного кислорода, и как следствие, уменьшением концентрации основных носителей заряда – электронных дырок.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-33-00562).*

## **НАКОПЛЕНИЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ В КОЖЕ ПРИ ВВЕДЕНИИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

*Тонкушина М.О., Гагарин И.Д., Кулеш Н.А., Остроушко А.А.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целый ряд физико-химических свойств кластера  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  [ $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})_{91}$ ]  $\sim 150\text{H}_2\text{O}$  делает его перспективными в качестве основы для создания средств адресной доставки лекарств. Поскольку кластер  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  в растворе обладает зарядом, направленный транспорт таких наночастиц может осуществляться методом электрофореза. Лекарственный электрофорез имеет преимущества перед другими способами введения лекарственных веществ, так как является неинвазивным методом, в коже формируется «депо» обеспечивающее пролонгированное действие препарата, кроме того лекарственное вещество вводится непосредственно в ткани патологического очага, создавая в нем достаточно высокую концентрацию, не насыщая при этом весь организм.

В рамках данной работы было изучено распределение кластера в коже крысы при его введении методом электрофореза в модельном эксперименте. Эксперимент проводился на созданной нами установке, представляющей собой два сосуда, разделенных мембраной, в качестве которой выступала кожа крысы после сбривания шерсти. В верхнем сосуде находился раствор кластера  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  с концентрацией 0,5 г/л, в нижнем дистиллированная вода. В сосуды помещались электроды, на которые подавалось напряжение 4В. Электрофорез проводился в течение часа, далее на микротоме делали срезы кожи, проводили анализ содержания железа рентгенофлуоресцентным методом, параллельно проводился анализ срезов кожи, не подвергавшейся электрофорезу. По повышенному содержанию железа определяли накопление кластера. На рисунке показано распределение железа по толщине кожи. Из графика

$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$  перспективного как катодный материал высокотемпературного твердооксидного топливного элемента.

Образец был получен по цитратно-нитратной технологии. В качестве исходных веществ использовали  $\text{CaCO}_3$  («ч.д.а.»),  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  («х.ч.»),  $\text{La}_2\text{O}_3$  («ЛаО-Д»). Исходные вещества, взятые в необходимых стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте («ос.ч.»), с добавлением избытка лимонной кислоты («х.ч.»). Получившийся цитратно-нитратный раствор упаривали на электрической плитке при температуре 300-350 °С и разлагали до образования сухого порошка. Для удаления остатков органических веществ и углерода полученный порошок медленно нагревали со скоростью 100 °С/час и отжигали при 1000 °С в течение 12 часов. Затем образец подвергали серии отжигов при температуре 1100 °С в течении 100 часов с промежуточными перетирами в агатовой ступке через каждые 20 часов термообработки. Для исследования электрических свойств однофазный порошок оксида  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$  прессовали в виде бруска и спекали при 1350 °С в течении 15 часов на воздухе.

Фазовый состав образцов контролировали методом РФА. Съёмку образцов выполняли на дифрактометре Intel Equinox 3000 с использованием  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения. Установлено, что образцы для исследования свойств однофазны и имеет тетрагональную структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ).

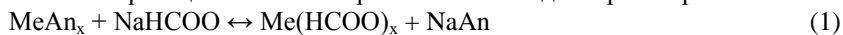
Кислородную нестехиометрию  $\delta$  рассчитывали по данным высокотемпературного термогравиметрического анализа (ТГА), который выполняли с использованием термоанализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch). Абсолютное содержание кислорода в образце  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$  определяли по результатам восстановления образца в токе 50% смеси азота с водородом при температуре 1200 °С в течении 10 часов. По результатам ТГА было установлено, что исследуемый состав является сверхстехиометричным по кислороду во всём интервале исследуемых температур.

Общую электропроводность измеряли четырёхконтактным методом на постоянном токе, а коэффициенты термо-ЭДС дифференциальным методом в интервале температур 20-1000 °С с шагом 50 °С на воздухе с помощью измерительной системы Zirconia-MR.

Температурные зависимости электрических свойств характеризуются точками экстремума при 600 К – точкой максимума для общей электропроводности и точкой минимума для коэффициента термо-эДС, что соответствует началу активного выхода кислорода из кристаллической решётки оксида в газовую фазу согласно данным ТГА.

Наблюдаемые температурные зависимости исследуемых свойств свидетельствуют о наличии междоузельного кислорода и полупровод-

ществ. Традиционным способом получения формиатов является прямой синтез из карбонатов (оксидов или гидроксидов) металлов и муравьиной кислоты при высокой температуре. Основными недостатками указанных процессов является высокая скорость коррозии оборудования и необходимость упаривания реакционной смеси для получения кристаллического продукта. Более рациональным способом является получение формиатов по реакции обменного разложения в водных растворах:



Формиат натрия – второй компонент в реакции (1) является побочным продуктом производства пентаэритрита или хлороформа. Его растворы находят ограниченное применение в качестве антигололедных материалов и противоморозных добавок в бетоны.

Для определения возможности протекания реакции обменного разложения с получением формиата меди (II) и соли натрия, изотермическим методом сечений исследована растворимость в трехкомпонентных системах  $\text{CuSO}_4$  ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) –  $\text{NaHCOO}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при 25 °С. Идентификацию твердых фаз осуществляли термогравиметрически.

В изученных системах наблюдается появление области кристаллизации кристаллогидратов формиата меди (II). Она занимает большую часть треугольника состава, области кристаллизации дигидрата формиата натрия, пентагидрата сульфата меди (II), дигидрата хлорида меди (II) и тригидрата нитрата меди (II) сравнительно невелики. Количество молей кристаллизационной воды в формиате меди (II) может меняться в зависимости от природы аниона исходной соли меди и соотношения компонентов системы.

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность получения формиата меди (II) из формиата натрия. Для оптимизации процессов обменного разложения солей необходимо изучение диаграммы растворимости четырехкомпонентных взаимных систем  $\text{CuAn}_2 + \text{NaHCOO} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{HCOO})_2 + \text{NaAn}$ .

## **КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$**

*Томилов В.Л., Захаров Д.М., Гилёв А.Р., Киселёв Е.А.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целями настоящей работы являлись исследования температурных зависимостей кислородной нестехиометрии, общей электропроводности и коэффициентов термо-эдс на воздухе для сложного оксида

зависимость фактора сходимости от величины  $\delta$ . Поэтому, варьируя величину  $\delta$ , можно найти ее значение, при котором достигается наилучшее согласие между экспериментальными и расчетными данными.

Степень обращенности шпинели варьировалась в диапазоне от 0.15 до 0.30 с шагом 0.01, наилучшее согласие между экспериментальной и расчетной нейтронограммами  $(\text{Co}_\delta\text{Fe}_{1-\delta})_{8a}(\text{Co}_{1-\delta}\text{Fe}_{1+\delta})_{16d}\text{O}_4$  получается при степени обращенности шпинели равной  $\delta = 0.21$ .

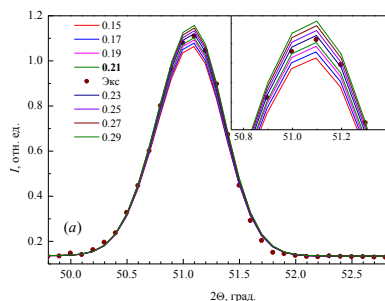


Рис. 1. Рефлекс (400) экспериментальной (точки) и расчетных (линии) нейтронограммы  $(\text{Co}_\delta\text{Fe}_{1-\delta})(\text{Co}_{1-\delta}\text{Fe}_{1+\delta})\text{O}_4$

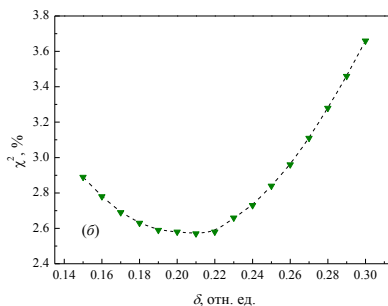


Рис. 2. Зависимость фактора сходимости от величины  $\delta$

Итак, благодаря большому различию в амплитудах когерентного рассеяния нейтронов Co- и Fe- ядрами удается определить степень обращенности шпинели  $(\text{Co}_\delta\text{Fe}_{1-\delta})_{8a}(\text{Co}_{1-\delta}\text{Fe}_{1+\delta})_{16d}\text{O}_4$  весьма точно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт с УрФУ № 3.6121.2017) и программы «Поток» № 01201463334.*

## РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМАХ

### **CuAn – NaHCOO – H<sub>2</sub>O ПРИ 25°C**

*Субботина Ю.Р., Елохов А.М.*

Пермский государственный национальный

исследовательский университет

614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Формиаты переходных и редкоземельных металлов, в том числе формиат меди (II), используются в качестве исходных компонентов для производства высокотемпературных сверхпроводников, наноразмерных оксидов, катализаторов гидрирования и окисления органических ве-

тропроводности  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  при уменьшении  $\text{Po}_2$  связано с тем, что доминирующим носителем заряда являются «дырки» локализованные на ионах Co, тогда как отрицательное значение коэффициента Зеебека для  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  может быть объяснено тем, что доминирующим носителем заряда в иттрий-содержащем двойном перовските являются электроны, локализованные на ионах Co. Полученные экспериментальные данные были проанализированы и для данных двойных перовскитов были предложены две модели дефектной структуры.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОБРАЩЕННОСТИ ШПИНЕЛИ ИЗ НЕЙТРОНОГРАММ

*Сёмкин М.А.<sup>(1,2)</sup>, Теплых А.Е.<sup>(2)</sup>, Носов А.П.<sup>(1,2)</sup>, Пирогов А.Н.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт физики металлов УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 18

Рассмотрим проблему уточнения кристаллической структуры и нахождения распределения  $3d$ -ионов шпинели  $(\text{Fe}_1)_{8a}(\text{Ni}_1\text{Fe}_1)_{16d}\text{O}_4$  и  $(\text{Co}_\delta\text{Fe}_{1-\delta})_{8a}(\text{Co}_{1-\delta}\text{Fe}_{1+\delta})_{16d}\text{O}_4$  по тетра- и окта- позициям из дифракции нейтронов. Так как амплитуды когерентного рассеяния нейтронов ядрами железа  $b_{\text{Fe}} = 0.945 \cdot 10^{-12}$  см и никеля  $b_{\text{Ni}} = 1.03 \cdot 10^{-12}$  см близки по величине, то определить распределение Ni- и Fe-ионов по кристаллографическим позициям весьма трудно. Поэтому, мы провели расчет нейтронограммы  $(\text{Fe}_1)_{8a}(\text{Ni}_1\text{Fe}_1)_{16d}\text{O}_4$  предполагая, что Ni-ионы занимают половину узлов  $16d$  с координатами (0.125; 0.125; 0.125), а Fe-ионы находятся в позиции  $8a$  с координатами (0.5; 0.5; 0.5) и заполняют вторую половину узлов  $16d$  (полностью обращенная шпинель), пространственная группа  $Fd-3m$ .

Величина амплитуды рассеяния нейтронов ионами кобальта примерно в четыре раза меньше  $b_{\text{Co}} = 0.249 \cdot 10^{-12}$  см, чем ионами железа. Благодаря этому, нам удалось обнаружить изменение интенсивности рефлекса (400) (угол  $2\theta \approx 51.1^\circ$ ) на нейтронограммах  $(\text{Co}_\delta\text{Fe}_{1-\delta})_{8a}(\text{Co}_{1-\delta}\text{Fe}_{1+\delta})_{16d}\text{O}_4$  при изменении степени обращенности ( $\delta$ ). Отметим, что профиль и интенсивность остальных рефлексов сохраняется. При расчете мы принимали во внимание как величину фактора сходимости ( $\chi^2$ ), так и визуальное различие между экспериментальным и рассчитанным рефлексами (400).

На рис. 1 показаны экспериментальный и расчетный профили рефлекса (400) для шпинели  $(\text{Co}_\delta\text{Fe}_{1-\delta})(\text{Co}_{1-\delta}\text{Fe}_{1+\delta})\text{O}_4$ , а на рис. 2 приведена

## ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (ГДЕ $\text{R} = \text{Ho}, \text{Y}$ )

*Седнев А.Л., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (где  $\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$ ) притягивают внимание исследователей благодаря тому, что они имеют наименьший коэффициент термического расширения среди всего ряда двойных перовскитов  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (где  $\text{R} = \text{Pz}$  или  $\text{Y}$ ) и обладают электропроводностью, достаточной для их успешного применения в качестве катодов для твердооксидных топливных элементов. Однако такие фундаментальные свойства как кислородная нестехиометрия, термодинамическая стабильность и дефектная структура данных соединений изучены недостаточно подробно. Более того, было бы интересно сравнить упомянутые двойные перовскиты и выявить, приводит ли близость радиусов  $\text{Y}$  и  $\text{Ho}$  в данных соединениях к одинаковой математической модели описывающей дефектную структуру данных соединений.

Порошкообразные образцы  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  были приготовлены глицерин-нитратным методом. Фазовый состав полученных веществ был установлен рентгенографически.

Методами кулонометрического титрования и термогравиметрии была установлена зависимость содержания кислорода от температуры ( $T$ ) и парциального давления кислорода ( $\text{P}_{\text{O}_2}$ ) изученных образцов. Показано, что в исследуемом диапазоне температур  $20 < T, ^\circ\text{C} < 1000$  для  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  изменение относительного содержания кислорода одинаково и составляет  $\Delta\delta \sim 0.3$ .

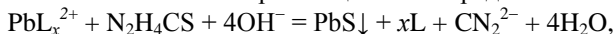
Зависимость электропроводности и коэффициента Зеебека  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  от  $T$  и  $\text{P}_{\text{O}_2}$  были измерены четырехконтактным методом. Зафиксированное значительное падение проводимости при некотором значении  $\text{P}_{\text{O}_2}$  было связано с разложением изучаемых двойных перовскитов при данной  $T$ . Было показано, что  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  является более устойчивым к восстановлению, чем  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . Как коэффициент Зеебека, так и электропроводность изучаемых соединений слабо зависят от  $\text{P}_{\text{O}_2}$  в интервале их термодинамической стабильности, что можно объяснить слабой зависимостью содержания кислорода  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  от  $\text{P}_{\text{O}_2}$  в данном интервале температур.

Стоит отметить, что знак коэффициента Зеебека данных соединений диаметрально противоположен: отрицательное и близкое к нулю для  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\sim -5 \mu\text{V/K}$ ) и положительное для  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\sim 20 \mu\text{V/K}$ ). Положительное значение коэффициента термо-ЭДС и уменьшение элек-



детекторов в инфракрасной области спектра, фоторезисторов и селективных сенсоров.

Получение пленки сульфида свинца с помощью гидрохимического осаждения можно представить взаимодействием закомплексованных ионов металла с халькогенизатором в щелочной среде



где L – лиганд.

Кроме сульфида металла, в реакционной смеси возможно образование примесных фаз гидроксида и цианамид металла, содержание которых необходимо учитывать, так как большинство из них, обладая низкой растворимостью, создают высокий уровень пересыщения в растворе. Для определения концентрационных областей существования сульфида свинца, а также примесных фаз в изучаемых системах был проведен расчет граничных условий их образования на основе анализа ионных равновесий.

В работе для расчета граничных условий образования сульфида свинца были использованы четыре реакционные системы, содержащие следующие лиганды: совокупность цитрат–ионов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$  и аммиака  $\text{NH}_3$ , цитрат–ионов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$  и этилендиамина  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , гидроксокомплексы  $\text{OH}^-$  и цитрат–ионы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ .

Расчеты показали, что для образования фазы цианамид свинца в рассматриваемых реакционных смесях необходимых условий не создается.

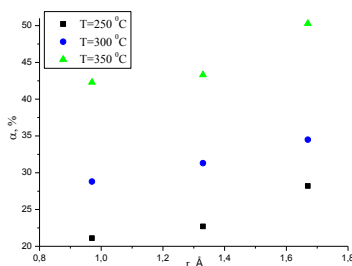
Твердая фаза PbS в цитратно-аммиачной и цитратной системах потенциально образуется в диапазоне pH от 8,5 до 14,0. В цитратно-этилендиаминовой и плюмбитной системах осаждение возможно во всем диапазоне концентраций лигандов в интервале pH от 9 до 14.

Формирование пленок на неактивированной подложке происходит только в области образования термодинамически устойчивого гидроксида металла, т.е. фаза  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  выполняет роль естественного активатора поверхности, а ионы  $\text{OH}^-$  выступают в качестве центров конденсации. Гидроксидная фаза, присутствие которой оказывает благоприятное влияние на начальной стадии формирования сульфида, образуется при pH выше 11 для всех реакционных систем, кроме плюмбитной. Для этой системы образование гидроксида свинца возможно, начиная с pH равного 6,5.

Согласно проведенным расчетам наиболее благоприятным для осаждения твердой фазы PbS в исследуемых смесях является диапазон pH от 11 до 14, а для плюмбитной от 9 до 14.

Каталитическая активность полученных образцов оценена в реакции окисления «реальной» сажи кислородом воздуха. Для исследований была взята сажа, образующаяся при неполном сгорании топлива при тестировании вертолетной турбины на обкаточном стенде после ее ремонта. Сажу смешивали с четырехкратным количеством катализатора, тщательно перетирали для создания плотного контакта между частицами. Реакцию проводили на воздухе в открытом реакторе при ступенчатом повышении температуры в диапазоне 200 – 450 °С.

Было показано, что введение допантов приводит к увеличению каталитической активности манганита лантана (см. рисунок), а увеличение ионного радиуса щелочного металла от натрия до цезия – к возрастанию активности в ряду  $\text{La}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{MnO}_{3\pm y}$ .



Зависимость степени превращения сажи от ионного радиуса допанта

*Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России (проект № 4.6653.2017/БЧ) и программы повышения конкурентоспособности УрФУ (код проекта 14.594.21.0011).*

## ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ $\text{PbS}$ И ПРИМЕСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ И $\text{PbCN}_2$

Сарыева Р.Х., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одним из востребованных полупроводниковых материалов, область применения которого охватывает различные направления опто- и нанoeлектроники, является сульфид свинца. Тонкие пленки на его основе применяются как материалы температурно-чувствительных датчиков,

Методом сканирующей электронной микроскопии был исследован состав  $\text{Ca}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{MoO}_4$ , определен размер и морфология частиц, выявлено наличие примесной фазы в количестве порядка 1%, размер частиц которой меньше области ОКР рентгеновского излучения. Электропроводность сложных оксидов исследована методом импедансной спектроскопии. Построены температурные зависимости электропроводности для составов  $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{MoO}_4$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60026.*

## **ВЛИЯНИЕ ИОННОГО РАДИУСА ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ**

**$\text{La}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{MnO}_{3\pm y}$  (Me = Na, K, Cs)**

*Русских О.В.<sup>(1)</sup>, Пермькова А.Е.<sup>(2)</sup>, Остроушко А.А.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Гимназия № 5

620014, г. Екатеринбург, ул. Хохрякова, д. 29а

Защита окружающей среды от техногенного воздействия является одной из наиболее актуальных проблем, решение которой может заключаться как в уменьшении выбросов путем модернизации производств или транспортных средств, так и их очистки с использованием каталитических методов. К экономичным направлениям относится создание термокаталитических устройств на основе сложнооксидных материалов, например, на основе манганита лантана. Их использование позволяет уменьшить содержание металлов платиновой группы в составе каталитического элемента, что дает возможность удешевить его производство.

Методом пиролиза полимерно-солевых композиций были синтезированы сложнооксидные соединения  $\text{La}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{MnO}_{3\pm y}$  (Me = Na, K, Cs). В качестве исходных соединений были взяты нитраты соответствующих металлов и поливиниловый спирт (ПВС) в стехиометрическом соотношении, рассчитанном на получение воды, азота и углекислого газа в качестве газообразных продуктов реакции, помимо самого сложного оксида.

Фазовый состав полученных композиций изучен методом РФА на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ,  $2\Theta = 20^\circ - 70^\circ$ ). Идентификация фаз проведена с использованием картотеки ICDD. Было показано, что при введении всех щелочных металлов в манганит лантана происходит образование твердых растворов на его основе.

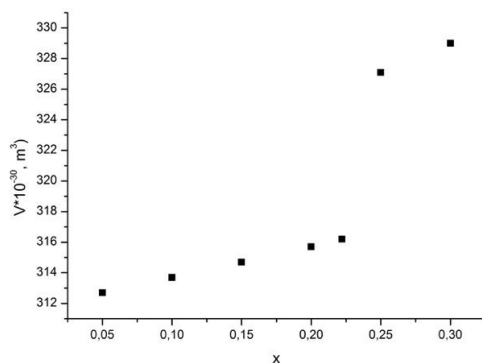
## КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{CaMoO}_4$

Пьянкова Д.В., Михайловская З.А.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Введение в шеелитную структуру  $\text{CaMoO}_4$  на позиции кальция иона  $\text{Bi}^{3+}$  большего заряда и кристаллографического радиуса ( $r(\text{Bi}^{3+})=1.17 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ca}^{2+})=1.0 \text{ \AA}$ ) способствует образованию катионных вакансий. Такой подход может позволить получить материалы с улучшенными свойствами по сравнению с исходной матрицей. Целью данного исследования является установление корреляции между кристаллографическими характеристиками материалов и их электропроводящими свойствами.

Составы  $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{MoO}_4$  ( $x=0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.222; 0.25; 0.3; 0.35; 0.4$ ), нестехиометричные соединения с 20% и 40% дефицитом висмута в катионной подрешетке  $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_{0.8x}\text{MoO}_4$ ,  $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_{0.6x}\text{MoO}_4$  ( $x=0.05; 0.1$ ) синтезированы по стандартной керамической технологии в интервалах от 823 К до 923 К с шагом в 50 К. Порошкообразные образцы аттестованы при помощи РФА. В системе  $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{MoO}_4$  составы до  $x=0.3$  кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр.гр.  $I4_1/a$ ), составы  $x=0.35$  и  $x=0.4$  описываются в рамках пространственной группы  $I222$ ,  $Im\bar{m}2$  или  $Im\bar{m}m$  орторомбической сингонии. Для однофазных образцов определены параметры элементарной ячейки. Выявлено резкое увеличение объема элементарной ячейки для соединений с  $x=0.25$  и  $x=0.3$ , вызванное искажением металл-кислородных полиэдров (см. рисунок).



Зависимость объема элементарной ячейки от состава образцов  
 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{MoO}_4$  ( $x=0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.222; 0.25; 0.3$ )